

APR 23 1935

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON
KARL SCHEEL

94. BAND. 3. UND 4. HEFT

MIT 13 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 19. MARZ 1935)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1935

erscheint zwanglos in einzelnen Heften; 12 Hefte bilden einen Band.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung sowie durch die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 23/24, zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstande der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Kalenderjahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Hieraus ergibt sich, daß grundsätzlich nur Arbeiten angenommen werden können, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 75 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum gleichen Preise berechnet werden, den die Arbeit im Heft kostet, da die umfangreiche Versendung von Sonderdrucken den Absatz der Zeitschrift schädigt. Dissertationsexemplare werden von der Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht geliefert.

Autorkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Manuskriptsendungen sind zu richten an Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Karl Scheel, Berlin - Dahlem, Werderstraße 28.

94. Band

Inhalt

3. und 4. Heft

	Seite
R. Minkowski, H. G. Müller und M. Weber-Schäfer, Über die Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit der D-Linien des Natriums aus absoluten Helligkeitsmessungen, die Dissoziation von Natriumsalzen und die Halbwerte der D-Linien in der Leuchtgas-Luftflamme. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Februar 1935)	145
R. Minkowski und M. Weber-Schäfer, Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit $2P-1S$ des Natriums durch absolute Intensitätsmessungen an Flammen. (Bemerkungen zu einer gleichnamigen Untersuchung von E. F. M. van der Held und L. S. Ornstein.) Eingegangen am 1. Februar 1935)	172
P. Wiest, Mischkristallbildung und Gitterkonstanten bei Silber-Kupfer-Legierungen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Februar 1935)	176
M. Straumanis und O. Mellis, Präzisionsaufnahmen nach dem Verfahren von Debye und Scherrer. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Februar 1935)	184
Hans Blume, Zur Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung finiter Kollektive. (Eingegangen am 15. Februar 1935)	192
F. v. Krbek, Anfangsgründe der Thermodynamik. (Eingegangen am 12. Februar 1935)	204
Max Steck, Über die Elektronenwellen. (Eingegangen am 16. Februar 1935)	211
P. C. Mahanti, Das elektrische Moment einwertiger normaler sekundärer und Isoalkohole. (Eingegangen am 16. Dezember 1934)	220
W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky und T. Parfentjew, Das Boyle-Gebiet in der neuen Theorie der Zustandsgleichung. (Eingegangen am 8. Februar 1935)	224
Béla v. Sz. Nagy, Berechnung einiger neuen Atomformfaktoren. (Eingegangen am 16. Februar 1935)	229
U. Dehlinger, Zur Deutung der Hume-Rotheryschen Regel für intermetallische Verbindungen. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung in Stuttgart.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Februar 1935)	231
V. Ždanow, A. Erschow und G. Galachow, Berechnung der Energie und der Elastizitätskonstanten einiger heteropolaren Kristalle. (Eingegangen am 4. Februar 1935)	241
D. M. Wolkow, Über eine Klasse von Lösungen der Diracschen Gleichung. (Eingegangen am 12. Februar 1935)	250
Karl Vogtherr, Gleichzeitigkeit und Relativitätstheorie. I. (Eingegangen am 6. Februar 1935)	261

Über die Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit der *D*-Linien des Natriums aus absoluten Helligkeitsmessungen, die Dissoziation von Natriumsalzen und die Halbweite der *D*-Linien in der Leuchtgas-Luftflamme.

Von **R. Minkowski, H. G. Müller** und **M. Weber-Schäfer** in Hamburg.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Februar 1935.)

1. Für die Übergangswahrscheinlichkeit ergibt sich aus absoluten Helligkeitsmessungen der *D*-Linien der Wert $7,2 \pm 0,4 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$. 2. Natriumsalze sind in der Leuchtgas-Luftflamme nur teilweise dissoziiert. Die Anzahl der freien Natriumatome liegt zwischen 30 und 80% der Gesamtzahl. Die erhaltenen Werte legen die Vermutung nahe, daß Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht merklich sind. 3. Für die Halbweite der *D*-Linien ergeben sich aus Messungen der Gesamtintensität an stark gefärbten Flammen Werte zwischen $2,3$ und $5,9 \cdot 10^{10} \text{ sec}^{-1}$.

1. Einleitung.

Absolute Helligkeitsmessungen an den *D*-Linien des Natriums in salzbeschiedenen Flammen sind zuerst von Gouy¹⁾ und Zahn²⁾ ausgeführt worden. Aus diesen Messungen hat Ladenburg³⁾ einen Wert für die Übergangswahrscheinlichkeit (Ü.-W.) der *D*-Linien berechnet, der wesentlich kleiner ist als die Werte, welche sich aus späteren Messungen der magnetischen Drehung der Polarisationssebene⁴⁾ und der Absorption⁵⁾ in den *D*-Linien an gesättigtem Natriumdampf ergeben. Ladenburg hat schon damals darauf aufmerksam gemacht, daß bei der Bestimmung der Ü.-W. aus absoluten Helligkeitsmessungen die Frage nicht außer acht gelassen werden darf, ob Natriumsalze in der Flamme vollständig dissoziiert sind. Später haben dann Ladenburg und Minkowski⁶⁾ auf Grund von thermodynamischen Abschätzungen gezeigt, daß in der Tat zu erwarten ist, daß in der Bunsenflamme bei einer Temperatur von 2000° abs. alle der Flamme zugeführten Natriumsalze in NaOH übergehen und daß der Dissoziations-

¹⁾ G. L. Gouy, Ann. chim. phys. (5) **18**, 5, 1879; C. R. **88**, 420, 1879; **154**, 1764, 1912. — ²⁾ H. Zahn, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1203, 1913; Naturw. Verein f. Schlesw.-Holst. **15**, 328, 1913; **16**, 165, 1914. — ³⁾ R. Ladenburg, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 765, 1914; ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921. — ⁴⁾ R. Ladenburg u. R. Minkowski, ebenda **6**, 153, 1921; R. Minkowski, Ann. d. Phys. **66**, 206, 1921; ZS. f. Phys. **36**, 839, 1926; J. Weiler, Ann. d. Phys. **1**, 361, 1929; A. Ellett, Journ. Opt. Soc. Amer. **10**, 427, 1925. — ⁵⁾ R. Minkowski, ZS. f. Phys. **36**, 839, 1926; S. A. Korff, Astr. Journ. **76**, 124, 1932; M. Weingeroff, ZS. f. Phys. **67**, 679, 1931. — ⁶⁾ R. Ladenburg u. R. Minkowski, Ann. d. Phys. **87**, 298, 1928.

grad (D.-G.) des NaOH nur etwa 50 % beträgt. Damit war es wahrscheinlich geworden, daß die zu kleinen Werte der Ü.-W., welche sich ebenso wie aus den älteren Messungen von Gouy und Zahn aus neueren Messungen von Ornstein und v. d. Held¹⁾ ergaben, auf die Nichtberücksichtigung der unvollständigen Dissoziation zurückzuführen sind. Das Ziel der im folgenden mitgeteilten Untersuchungen ist die Durchführung einer einwandfreien Bestimmung der Ü.-W. der D-Linien aus absoluten Helligkeitsmessungen und von direkten Messungen des D.-G. von Natriumsalzen in der Flamme. Helligkeitsmessungen an stark gefärbten Flammen, die sich im Rahmen dieser Messungen ergaben, gestatten schließlich noch Aussagen über die Halbweite der D-Linien in der Flamme. Während die Messungen der Ü.-W. im Gange waren, haben Ornstein und v. d. Held²⁾ in einer zweiten Untersuchung einen Wert der Ü.-W. bestimmt, welcher mit den durch andere Methoden gewonnenen Werten übereinzustimmen scheint. Sie haben dabei nachgewiesen, daß der frühere, zu kleine Wert jedenfalls zum Teil durch unvollständige Verdampfung der mit einem Zerstäuber erzeugten Lösungstropfen gefälscht war, die der Flamme zur Färbung zugeführt wurden. Diese bisher unbeachtete, aber leicht zu vermeidende Fehlerquelle wirkt im gleichen Sinne wie eine unvollständige Dissoziation und ist von dieser bei den benutzten Meßmethoden nicht zu unterscheiden. Auf Widersprüche zwischen den Ergebnissen dieser zweiten Arbeit von Ornstein und v. d. Held und denen der im folgenden mitgeteilten Messungen wird hier nicht näher eingegangen werden, da die Resultate nicht als einwandfrei gesichert angesehen werden können und die erwähnte Übereinstimmung der gemessenen Ü.-W. mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen möglicherweise durch Kompensation mehrerer Fehler zustande gekommen ist³⁾.

2. Die Grundlagen der Messungen.

Die Übergangswahrscheinlichkeit A_i^k einer Spektrallinie der Schwingungszahl ν_{ki} ist — unter Vernachlässigung der negativen Absorption, die bei den in Flammen in Frage kommenden Temperaturen nicht merklich ist — definiert durch die Beziehung

$$J_{ki} = A_i^k \cdot N_k \cdot h \nu_{ki} \cdot l. \quad (1)$$

Dabei ist J_{ki} die gesamte Energie, welche beim Übergang der Atome vom angeregten Zustand (k) in den Zustand (i) von einer leuchtenden Schicht

¹⁾ L. S. Ornstein u. E. F. M. v. d. Held, Ann. d. Phys. **85**, 953, 1928.

— ²⁾ L. S. Ornstein u. E. F. M. v. d. Held, ZS. f. Phys. **77**, 472, 1932. —

³⁾ Vgl. die anschließende Notiz von R. Minkowski u. M. Weber-Schäfer.

mit der Länge l und dem Querschnitt Eins ausgestrahlt wird. N_k ist die Konzentration (Anzahl pro cm^3) der angeregten Atome, h die Plancksche Konstante. Die Beziehung (1) gilt nur, wenn die benutzte Schicht „unendlich dünn“ ist, d. h. wenn die optische Dicke $N_k \cdot l$ so klein ist, daß die Absorption in der Schicht vernachlässigbar klein ist. Die Konzentration N_k der angeregten Atome steht mit der Konzentration N_i der unangeregten Atome unabhängig von der Art der Anregung in dem Zusammenhang

$$N_k = \frac{g_k}{g_i} \cdot N_i \cdot e^{-\frac{h \nu_{ki}}{k \cdot T_u}}, \quad (2)$$

wenn T_u die Umkehrtemperatur bedeutet¹⁾. g_k und g_i sind die statistischen Gewichte der beiden Zustände, k ist die Boltzmannsche Konstante. N_i ist bei den in Frage kommenden Temperaturen sehr nahezu gleich der Konzentration N der freien Natriumatome. Aus (1) und (2) ergibt sich für die D_1 -Linie ($3^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2}$)

$$J_{D_1} = A_{D_1} \cdot h \nu_{D_1} \cdot N \cdot l \cdot e^{-\frac{h \nu_{D_1}}{k \cdot T_u}} \quad (3a)$$

und für die D_2 -Linie ($3^2S_{1/2} - 3^2P_{3/2}$)

$$J_{D_2} = A_{D_2} \cdot 2 \cdot h \nu_{D_2} \cdot N \cdot l \cdot e^{-\frac{h \nu_{D_2}}{k \cdot T_u}}. \quad (3b)$$

Nach (3a) und (3b) folgt aus dem Wert 2,0 für das Intensitätsverhältnis D_2/D_1 ²⁾, daß die Ü.-W. für D_1 und D_2 gleich ist. Die Ü.-W. für die *D*-Linien wird im folgenden mit A_D bezeichnet. Da infolge des geringen Wellenlängenunterschiedes der *D*-Linien die Exponentialfunktionen auf den rechten Seiten von (3a) und (3b) nahezu gleich sind, ergibt sich für die Summe der Intensitäten beider *D*-Linien

$$J_D = A_D \cdot 3 \cdot h \nu_D \cdot N \cdot l \cdot e^{-\frac{h \nu_D}{k \cdot T_u}}. \quad (4)$$

Die Bedingung, daß die optische Dicke der leuchtenden Schicht sehr klein ist, zwingt dazu, die Messungen an äußerst schwach gefärbten Flammen auszuführen. Es wurden deshalb zur Bestimmung der Ü.-W. nicht die Intensitäten der beiden Linien einzeln, sondern nur ihre Summe gemessen, aus der sich nach (4) die Ü.-W. bestimmen läßt. Dazu muß gemessen werden:

1. Die Konzentration der freien Natriumatome in der Flamme.
2. Die gesamte von der Flamme in den *D*-Linien emittierte Energie J .

Die Flamme muß dabei so schwach gefärbt sein, daß die Absorption in der leuchtenden Schicht noch unmerklich ist.

¹⁾ H. Kohn, Phys. ZS. **29**, 49, 1928. — ²⁾ R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 478, 1921.

3. Die Umkehrtemperatur T_u der Flamme.

Die Konzentration der freien Natriumatome läßt sich bestimmen, indem man den Wert irgendeiner eindeutig nur von dieser Konzentration abhängigen Größe in der Flamme mit dem Wert der gleichen Größe in gesättigtem Natriumdampf von bekanntem Dampfdruck vergleicht. In der vorliegenden Untersuchung wurde dazu die magnetische Drehung der Polarisationssebene benutzt. Diese erschien geeigneter als die an sich dafür gleichwertige Absorption oder Dispersion, weil die Möglichkeit zuverlässiger Messungen an Flammen aus der Untersuchung von Senftleben¹⁾ hervorging und ausreichend genaue, zum Vergleich geeignete Messungen am gesättigten Dampf schon vorlagen²⁾. Die Bestimmung der Gesamtenergie J und die Messung der Umkehrtemperatur T_u erfolgten subjektiv spektral-photometrisch.

Zur Bestimmung des *Dissoziationsgrades* müssen gleichzeitig gemessen werden:

1. Die Konzentration aller in der Flamme überhaupt anwesenden Natriumatome.

2. Die Konzentration der freien Natriumatome.

Der Weg zur Bestimmung der freien Natriumatome ist bereits angegeben worden. Die Konzentration N_{ges} aller in der Flamme überhaupt anwesenden Natriumatome wird erhalten aus der gesamten in der Zeiteinheit durch die Flamme tretenden Natriumatomzahl n_{ges} , dem Querschnitt q der Flamme und der Geschwindigkeit v der Flammengase. Auf den Einfluß der unvermeidlichen Inhomogenitäten der Flamme und auf ihre Berücksichtigung wird unten bei der Darstellung der Meßmethoden und der Versuchsanordnung eingegangen werden. Es wird

$$N_{\text{ges}} = \frac{n_{\text{ges}}}{v \cdot q}. \quad (5)$$

Die Bestimmung von n_{ges} wurde hier in der Weise durchgeführt, daß das aus der Flamme tretende Natriumsalz in einem unmittelbar über der Flamme angebrachten Elektrofilter aufgefangen und seine Menge durch Wägung festgestellt wurde. Auf diese Weise konnten die Fehler vermieden werden, welche bei der Bestimmung von n_{ges} aus der zerstäubten Lösungsmenge durch Verluste in der Zuleitung vom Zerstäuber zur Flamme und durch Niederschlag von Salz am Brennerrand unvermeidlich entstehen.

¹⁾ H. Senftleben, Ann. d. Phys. **47**, 949, 1915. — ²⁾ Vgl. Anm. 4, S. 145.

3. Versuchsanordnung und Meßmethoden¹⁾.

a) Brenner und Zerstäuber. Der Brenner bestand aus zwei konzentrischen Messingrohren von 13,0 und 26,0 mm Durchmesser. Dem inneren Rohr wurde Leuchtgas und mit Salzstaub beladene Luft zugeführt, dem äußeren Rohr Leuchtgas und Luft im gleichen Mischungsverhältnis. Die Flamme bestand also aus zwei Gebieten, dem gefärbten Kern im Inneren und dem ungefärbten Mantel. Dadurch wurde erstens erreicht, daß die Temperatur über den gesamten mit Natrium beschickten Querschnitt der Flamme innerhalb der Meßgenauigkeit von $\pm 7^\circ$ konstant war. Zweitens wurde auf diese Weise verhindert, daß Natriumdampf aus der Flamme herausdiffundiert. Dies ist für die Messung von N_{ges} wesentlich. Für die ersten Versuche, welche nur der Bestimmung des D.-G. dienten, war der Brenner mit einem Mekerrost versehen, für die späteren Messungen der Ü.-W. wurde der Mekerrost durch ein engmaschiges Kupferdrahtnetz ersetzt, welches während der Messung verschoben werden konnte. Auf diese Weise konnten Fehler vermieden werden, welche durch das Wiederverdampfen des auf dem Brennerrost gebildeten Salzniederschlags entstehen.

Der Zerstäuber war ähnlich dem von Senftleben²⁾ benutzten nach dem Vorbild von Gouy (l. c.) gebaut. Zerstäubt wurden stets Na_2CO_3 -Lösungen. Das benutzte Leuchtgas hat die mittlere Zusammensetzung³⁾

H_2	CO	CH_4	C_nH_m	CO_2	O_2	N_2
53,1	15,2	18,4	1,9	3,8	0,2	7,4 Vol.-%

Es wurde mit der mit Salzlösungströpfchen beladenen Luft zuerst in einem besonderen Gefäß gemischt, später zur Abkürzung des Weges zwischen Zerstäuber und Flamme unmittelbar in das Zerstäubergefäß eingeleitet. Bei der ersten Anordnung wurden die dem Brenner zugeführten Gas- und Luftmengen mit Gasmessern bestimmt. Bei der zweiten Anordnung, bei der das Gas in einen Raum mit verhältnismäßig hohem Druck eingeleitet wurde, erwies es sich leider als nötig, wegen des zu großen Strömungswiderstandes des Gasmessers auf die Messung des Mischungsverhältnisses zu verzichten.

Eine wichtige Rolle spielt, wie Ornstein und v. d. Held⁴⁾ gezeigt haben, die Größe der vom Zerstäuber gelieferten Tröpfchen. Nach den

¹⁾ Wegen aller Einzelheiten über Versuchsanordnung und Kontrollversuche siehe H. G. Müller, Dissertation Hamburg 1930, und M. Weber-Schäfer, Dissertation Hamburg 1934. — ²⁾ H. Senftleben, l. c. — ³⁾ Nach Angabe der Hamburger Gaswerke. — ⁴⁾ L. S. Ornstein u. E. F. M. v. d. Held, ZS. f. Phys. **77**, 459, 1932.

Berechnungen der genannten Verfasser ist zu erwarten, daß Tröpfchen mit größerem Durchmesser als $9\ \mu$ bis zur vollständigen Verdampfung mehr als 1 cm in der Flamme zurücklegen können. Da unvollständige Verdampfung der Tröpfchen von unvollständiger Dissoziation des Salzes nicht zu unterscheiden ist, würden sich Fehler bei der Messung des D.-G. ergeben, wenn die Tröpfchen zu groß sind. Zur Messung wurden bei nicht gezündeter Flamme unmittelbar über dem Brennerrand die austretenden Tröpfchen auf einem mit flüssigem Paraffin bestrichenen Objektträger aufgefangen und ihre Größe mikroskopisch mit Okularmikrometer gemessen. Es ergaben sich für die größten Tröpfchen Durchmesser unter $5\ \mu$, so daß auf Grund der erwähnten Berechnungen genügend rasche völlige Verdampfung in der Flamme erwartet werden konnte. Um diesen Schluß durch direkte Beobachtungen zu prüfen, wurde der positive Krater einer Bogenlampe über der Mitte des Brenners abgebildet und statt der Salzlösung destilliertes Wasser zerstäubt. Die Tröpfchen wurden im zerstreuten Licht durch ein Rotfilter beobachtet, welches das blaue Licht der ungefärbten Flamme absorbierte. Es zeigte sich, daß bei ungezündeter Flamme und kaltem Brennerkopf die Tröpfchen als hell leuchtender Nebel gut sichtbar waren. Beim Zünden der Flamme verschwanden die Tröpfchen vollständig. Hatte die Flamme kurze Zeit gebrannt, so waren auch nach Auslöschung der Flamme keine Tröpfchen mehr zu sehen. Die geringe Erwärmung des Brennerrosts durch die Flamme genügte also schon, um die Tröpfchen noch vor dem Eintreten in die Flamme völlig zu verdampfen. Nur wenn der Zerstäuber ohne Zuleitung in das Brennerrohr hineinzerstäubte, wie es bei Ornstein und v. d. Held der Fall war, gelang es, außer diesen kleinen Tropfen auch große Tropfen zu erhalten, welche bei gezündeter Flamme erst etwa 10 cm oder mehr über dem Brenner merklich zu verdampfen schienen. Tropfen mittlerer Größe, welche in den ersten Zentimetern über dem Brenner völlig verdampften, wurden überhaupt nicht beobachtet. Auf eine derartige Verteilung der Tröpfchengrößen haben schon Ornstein und v. d. Held geschlossen, die unter ähnlichen Bedingungen keine Zunahme der Helligkeit mit der Höhe über dem Brenner fanden.

b) *Die Bestimmung der Gesamtkonzentration der Natriumatome.* Zur Bestimmung der Gesamtkonzentration N_{ges} der Natriumatome in der Flamme muß die Strömungsgeschwindigkeit v der Flammengase und die Gesamtzahl n_{ges} der pro Zeiteinheit aus der Flamme tretenden Natriumatome (Natriumstromstärke) gemessen werden. Die Flammengeschwindigkeit v wurde nach der von Andrade¹⁾ angegebenen Methode bestimmt, bei der

¹⁾ E. N. da C. Andrade, Ann. d. Phys. **37**, 380, 1912.

in der Flamme aufsteigende kleine Kohlestaubteilchen in einem Drehspiegel beobachtet werden. Aus der Neigung der Bahnen der Teilchen, die mit einem lichtstarken Objektiv photographiert wurden, und aus der Umdrehungszahl des Spiegels kann die Geschwindigkeit bestimmt werden. Innerhalb der Meßgenauigkeit von $\pm 10\%$ zeigte sich hier die Geschwindigkeit unabhängig vom Flammenort in dem Teil der Flamme, der zwischen Brennermündung und der zur Messung benutzten Stelle 3,6 cm über dem Brennerrost liegt.

Wie bereits erwähnt, wurde zur Bestimmung der Natriumstromstärke n_{ges} das aus der Flamme tretende Natriumsalz mit einem über der Flamme angebrachten Elektrofilter aufgefangen. Dieses bestand aus einem dick vernickelten Messingzylinder von 15 cm Durchmesser und 32 cm Höhe als Anode, in dessen Mitte sich eine stark vernickelte Messingstange von 4 mm Durchmesser als Kathode befand, auf die zur sicheren Ausbildung der Glimmentladung sternförmige Platten aus Nickel mit scharfen Spitzen aufgeschoben waren. Zwischen Zylinder und Stange wurde Gleichspannung von 30 bis 60 kV angelegt. Nach beendetem Versuch war alles aufgefangene Natrium auf dem Zylinder niedergeschlagen, während sich auf der Stange keine meßbaren Mengen Natrium befanden. In den Zylinder wurde, nachdem er mit einem Kühlmantel versehen war, Wasserdampf eingeblasen, der sich auf der inneren Zylinderwand niederschlug und das dort haftende Salz löste. Die Lösung wurde aufgefangen und der Gehalt an Natrium und, soweit (s. unten S. 154) bei den Versuchen zur Kontrolle Kalium mit zerstäubt wurde, an Kalium durch chemische Analyse bestimmt. Durch Kontrollversuche, bei denen Na_2CO_3 von einem in der Flamme erhitzten Platinblech verdampft wurde, wurde festgestellt, daß alles verdampfte Natrium quantitativ im Zylinder des Elektrofilters aufgefangen wurde. Bei aufgefangenen Mengen von 5 bis 65 mg ergab sich im Mittel eine Ausbeute von 98%. Bei größeren Mengen zeigte sich ein Absinken der Ausbeute, das vermutlich auf Ablösen und Herausfallen von Salzkriställchen bei zu großer Dicke der lockeren Salzsicht auf dem Zylinder zurückzuführen ist. Die bei den Messungen aufgefangenen Mengen lagen zwischen 5 und 33 mg.

Aus der gefundenen Natriummenge und der Dauer des Versuchs läßt sich die Natriumstromstärke berechnen. Aus dieser ergäbe sich nach (5) die Gesamtkonzentration N_{ges} , wenn keinerlei Inhomogenität vorhanden wäre. Im allgemeinen sind in einer Flamme sowohl N_{ges} als auch die Geschwindigkeit v vom Ort abhängig. Durch die Benutzung der Mantelflamme wurde hier erreicht, daß kein Natrium seitlich aus der Flamme herausdiffundiert. Dann ist die Natriumstromstärke unabhängig von der

Höhe über der Brennermündung. N_{ges} hängt außer von dieser Höhe noch ab vom radialen Abstand r von der Mitte der Flamme. Dagegen war (s. oben S. 151) die Geschwindigkeit sowohl von der Höhe als auch von r unabhängig in dem Teil der Flamme, der zwischen Brennermündung und Meßstelle lag. Es gilt also für diesen Teil der Flamme

$$n_{\text{ges}} = 2\pi \int_0^{+\infty} N_{\text{ges}} v r dr = 2\pi v \int_0^{\infty} N_{\text{ges}} r dr = \text{const.} \quad (6)$$

An der Brennermündung zerfällt die Flamme noch in zwei scharf getrennte Teile, den gleichmäßig mit Natriumsalz beschickten Kern und den natriumfreien Mantel. Ist R der Durchmesser des Kerns, d. h. des inneren Brennerrohres, und $N_{\text{ges}}^{(0)}$ die von r unabhängige Gesamtkonzentration der Natriumatome unmittelbar über der Brennermündung, so ist also

$$n_{\text{ges}} = N_{\text{ges}}^{(0)} \cdot v \cdot \pi R^2 \quad (7)$$

Es kann also, da v und R bekannt sind, $N_{\text{ges}}^{(0)}$ berechnet werden.

c) *Die Bestimmung der Konzentration der freien Natriumatome.* Die Konzentration der freien Natriumatome wurde, wie bereits erwähnt, mit Hilfe der magnetischen Drehung der Polarisationssebene bestimmt¹⁾. Der Vergleich der an der Flamme gemessenen Drehung mit der Drehung im gesättigten Natriumdampf erfolgte in der Weise, daß aus der gemessenen Drehung mit Hilfe der Dispersionstheorie²⁾ zunächst das Produkt aus der Schichtlänge und der Konzentration \mathfrak{N} der Dispersionselektronen berechnet wurde. Der Vergleich des aus Messungen an gesättigtem Dampf berechneten Wertes von \mathfrak{N} mit der Konzentration der freien Atome zeigt, daß das Verhältnis \mathfrak{N}/N konstant ist³⁾. Unter Zugrundelegung des am gesättigten Dampf gemessenen Wertes dieses Verhältnisses läßt sich aus dem für die Flamme bestimmten Wert von \mathfrak{N} der Wert der Konzentration N der freien Natriumatome in der Flamme berechnen. Daß es unter Zugrundelegung der Dispersionstheorie auch möglich ist, aus dem Verhältnis \mathfrak{N}/N , der sogenannten Stärke der Linie, die Übergangswahrscheinlichkeit zu berechnen, ist hier nebensächlich. Der Umweg über die Berechnung von \mathfrak{N} mit Hilfe einer aus der Dispersionstheorie hervorgehenden, experimentell geprüften und bestätigten Beziehung ist nicht prinzipiell notwendig. Er ermöglicht lediglich einen bequemen Vergleich mit den vorliegenden Messungen der Drehung im gesättigten Dampf.

¹⁾ Vgl. z. B. H. Senftleben, Ann. d. Phys. **47**, 949, 1915; ferner Anm. 4, S. 145. — ²⁾ L. Rosenfeld, ZS. f. Phys. **57**, 835, 1929. — ³⁾ Siehe Anm. 4, S. 145.

Die inhomogene Verteilung des Natriums in der Flamme hat zur Folge, daß sich aus der Drehung nicht das Produkt aus Schichtlänge und N ergibt, sondern das Integral $\int_{-\infty}^{+\infty} N dr$, wenn wie vorher r den Abstand von der Mitte der Flamme bedeutet. Für die Bestimmung der Ü.-W. spielt die Inhomogenität keine Rolle, da bei inhomogener Verteilung in (1), (3) und (4) an Stelle von $N \cdot l$ ebenfalls $\int_{-\infty}^{+\infty} N dr$ auftritt. Für die Bestimmung des D.-G. muß dagegen N bekannt sein. Hier führt ein ähnlicher Weg zum Ziel wie bei der Bestimmung von N_{ges} . Das Integral $\int_{-\infty}^{+\infty} N dr$ ist freilich nicht notwendig von der Höhe über der Brennermündung unabhängig. Da aber in dem Natrium enthaltenden Teil der Flamme zwischen Brennerrost und der 3,6 cm höher gelegenen Beobachtungsstelle sowohl Geschwindigkeit wie Temperatur konstant waren, war zu vermuten, daß auch $\int_{-\infty}^{+\infty} N dr$ in diesem Teil der Flamme von der Höhe über dem Brennerrost unabhängig sein würde. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse von Messungen von $\int_{-\infty}^{+\infty} N dr$ unmittelbar über der Reaktionszone und an der Beobachtungsstelle, welche die erwartete Unabhängigkeit von der Höhe zeigen. Da die Konzentration $N^{(0)}$ der freien Atome unmittelbar über der Brennermündung wieder von r unabhängig ist, kann ähnlich wie vorher

$$\int_{-\infty}^{+\infty} N dr = \int_{-\infty}^{+\infty} N^{(0)} dr = N^{(0)} \cdot 2R \quad (8)$$

gesetzt werden. Es kann also wieder $N^{(0)}$ bestimmt werden.

Tabelle 1.

Höhe über Reaktionszone			
3,6 cm	0,5 cm	3,6 cm	0,5 cm
Temperatur ° abs.		$\int_{-\infty}^{+\infty} N dr \cdot 10^{-12}$	
2030	2014	242	225
2063	2063	247	251
2039	2037	192	206

An den stark gefärbten Flammen, welche zur Bestimmung des D.-G. benutzt werden mußten, um sicher meßbare Natriummengen im Elektro-

filter bei erträglicher Versuchsdauer zu erhalten, waren die Drehungsmessungen ohne Schwierigkeiten durchzuführen. An den schwach gefärbten Flammen, die zur Vermeidung des Einflusses der Absorption bei der Messung der Ü.-W. benutzt werden mußten, ist dagegen eine Messung der Drehung mit den erreichbaren magnetischen Feldstärken nicht mehr möglich. Es wurde darum so vorgegangen, daß zunächst (Versuchsteil I) eine Flamme durch Zerstäuben einer sehr verdünnten Na_2CO_3 -Lösung mit einem Volumengehalt c_I schwach gefärbt und die zur Bestimmung der Ü.-W. dienende Helligkeitsmessung ausgeführt wurde. Dann wurde (Versuchsteil II) die Lösung durch eine etwa 10^3 mal konzentriertere mit dem Volumengehalt c_{II} vertauscht und die Drehungsmessung ausgeführt. Wenn die Flamme bei ungeänderter Gas- und Luftzufuhr konstant brennt und der Zerstäuber konstant und unabhängig von den Volumengehalten der Lösung arbeitet, muß für die Konzentration N_I und N_{II} in den Versuchsteilen I und II

$$\frac{N_I}{N_{II}} = \frac{c_I}{c_{II}}$$

gelten. Die Konstanz der Flamme und des Zerstäubers beim Austauschen der zerstäubten Lösung wurde zunächst durch umfangreiche Vorversuche sichergestellt. Um aber auch bei jedem einzelnen Versuch die Konstanz kontrollieren und die Größe etwa auftretender Abweichungen bestimmen zu können, wurde der Lösung I so viel K_2CO_3 zugesetzt, daß ihr Volumengehalt an K_2CO_3 ebenfalls c_{II} betrug. Die Zeitdauer der Versuchsteile I und II wurde gleich gewählt. Die Na_2CO_3 -Menge p_{Na} und die K_2CO_3 -Menge p_{K} , welche sich aus den im Elektrofilter aufgefangenen Salzmenen ergaben, mußten, da die im Versuchsteil I zerstäubte Natriummenge gegenüber der im Versuchsteil II zerstäubten vernachlässigt werden kann, gleich sein, wenn der Zerstäuber konstant gearbeitet hat. Ist das nicht der Fall, so muß

$$\frac{N_I}{N_{II}} = \frac{c_I}{c_{II}} \cdot \frac{p_{\text{K}}}{p_{\text{Na}}} \quad (9)$$

sein. Messungen, bei denen p_{K} und p_{Na} stark verschieden waren, wurden zur Bestimmung der Ü.-W. nicht benutzt, da in diesem Falle die erforderliche Konstanz der Temperatur, die nur im Versuchsteil II gemessen werden konnte, nicht genügend gesichert war. Nach Beseitigung aller Störungen, welche durch Niederschlagen und späteres Wiederverdampfen von Salz auf dem Brennerrost hervorgerufen wurden, blieben die Abweichungen des Verhältnisses $p_{\text{K}}/p_{\text{Na}}$ von Eins kleiner als $\pm 6\%$. Diese Abweichungen waren wenig größer als der Fehler von $\pm 2,5\%$, mit dem sich $p_{\text{K}}/p_{\text{Na}}$ aus der Analyse des Salzniederschlags im Elektrofilter ergab. Unter der plausiblen

Annahme, daß diese Abweichungen nur auf kleine Schwankungen des Zerstäubers zurückzuführen seien, wurde N_I aus N_{II} nach (9) berechnet.

Eine Schwierigkeit ergab der unvermeidliche kleine Natriumgehalt des K_2CO_3 , der zur Folge hatte, daß auch eine reine K_2CO_3 -Lösung vom Volumengehalt c_{II} schon einen Volumengehalt ε von Na_2CO_3 aufwies, der genügte, um *D*-Linien mit meßbarer Intensität zu geben, und gegenüber dem durch Zusatz von Na_2CO_3 herzustellenden Volumengehalt c_I nicht vernachlässigbar war. ε wurde auf folgendem Wege durch quantitative Spektralanalyse bestimmt. Der Versuchsteil I wurde in mehrere Untertheile Ia, Ib, ... geteilt, in denen der gleichen K_2CO_3 -Lösung mit dem K_2CO_3 -Volumengehalt c_{II} und dem unbekannten Na_2CO_3 -Volumengehalt ε steigende Mengen Na_2CO_3 zugesetzt wurden, so daß die Volumengehalte an Na_2CO_3 $c_{Ia} + \varepsilon$, $c_{Ib} + \varepsilon$, ... betrugen. Trägt man die gemessenen Helligkeiten der *D*-Linien als Funktion der Volumengehalte c_{Ia} , c_{Ib} , ... auf, so ergibt sich für kleine Volumengehalte mit guter Genauigkeit der nach (4) zu erwartende lineare Zusammenhang, aus dem sich durch Extrapolation auf die Helligkeit Null ε bestimmen läßt.

Der Zusatz von Kalium konnte schließlich deshalb nicht unbedenklich erscheinen, weil ältere Beobachtungen¹⁾ einen Einfluß einer Beimengung eines zweiten Salzes auf die Flamme anzuzeigen scheinen. Die Nachprüfung ergab, daß an der hier verwendeten Flamme jedenfalls kein meßbarer Effekt dieser Art auftrat (vgl. auch unten S. 160).

d) Die Messung der Umkehrtemperatur und der absoluten Helligkeit. Zur Messung der Umkehrtemperatur und der absoluten Helligkeit dienten zwei Wolframbandlampen, die durch Vergleich mit einer dritten Wolframbandlampe geeicht wurden, deren schwarze Temperatur für die mittlere Wellenlänge der *D*-Linien als Funktion der Stromstärke von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt bestimmt war. Das horizontal liegende Band der zur Temperaturmessung dienenden Lampe wurde in die Mitte der Flamme abgebildet, weiter die Flammenmitte auf das horizontal liegende Band der zur Helligkeitsmessung dienenden Lampe, diese schließlich auf den Spalt eines Drei-Prismenspektrographen von Steinheil, der zur visuellen Beobachtung benutzt wurde. Zur Messung der Temperatur wurde die zur Helligkeitsmessung dienende Lampe aus dem Strahlengang herausgeklappt.

¹⁾ F. Kurlbaum u. G. Schulze, Verh. d. D. Phys. Ges. **4**, 239, 1906; E. Bauer, Le Radium **6**, 110, 360, 1909; Thèses: Paris 1912; H. Kohn, Phys. ZS. **15**, 98, 1914.

Bei der zur Messung der absoluten Helligkeit gewählten Anordnung wird jede Emissionslinie der Flamme von dem kontinuierlichen Spektrum der zweiten Lampe durchschnitten. Die Kante des horizontal liegenden Wolframbandes trennt mit hinreichender Schärfe Linie und kontinuierliches Spektrum gleicher Wellenlänge, um durch Regulieren der Stromstärke in üblicher Weise auf Verschwinden der Trennungslinie einstellen zu können. Die gesamte in der Linie von einem cm^2 der Flamme pro Sekunde ausgestrahlte Energie wird dann

$$J = 8 \pi E_\nu d\nu, \quad (10)$$

wenn E_ν das Emissionsvermögen des schwarzen Körpers bei der schwarzen Temperatur der Bandlampe und $d\nu$ der Schwingungszahlenbereich ist, welcher der Spaltbreite des Spektrographen entspricht. Die meßbare veränderliche Spaltbreite wurde bei schwach gefärbten Flammen so groß gemacht, daß die beiden *D*-Linien sich überdeckten und die Summe ihrer Intensitäten gemessen wurde. Bei stark gefärbten Flammen konnten die beiden Linien einzeln gemessen werden. Die Helligkeit konnte mit einer Genauigkeit von $\pm 8\%$ für die Einzelmessung im ungünstigsten Falle bestimmt werden; es wurden stets mindestens vier Einzelmessungen vorgenommen. Zur Kontrolle der Helligkeitsmessungen wurde das Emissionsvermögen der Hefnerkerze für die mittlere Wellenlänge der *D*-Linien gemessen. Es ergab sich der Wert $8,81 \cdot 10^8 \text{ erg cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$ in guter Übereinstimmung mit dem aus den Messungen von Valentiner und Rössiger¹⁾ hervorgehenden Wert $8,75 \cdot 10^8 \text{ erg cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$.

Bei den stark gefärbten Flammen, welche zur Bestimmung des D.-G. dienten, bot die Messung der Umkehrtemperatur keine Schwierigkeit. Sie konnte mit einer Genauigkeit von $\pm 7^\circ$ für die Einzelmessung bestimmt werden; die angegebenen Temperaturen sind stets Mittelwerte aus mehreren Einzelmessungen. An den schwach gefärbten Flammen mit vernachlässigbar kleiner Absorption, welche zur Messung der Ü.-W. benutzt werden mußten, war eine Messung der Umkehrtemperatur natürlich nicht möglich. Es wurde deshalb bei diesen Messungen nach Beendigung der Helligkeitsmessung die Temperatur im Versuchsteil II an der stark gefärbten Flamme gemessen, welche zur Bestimmung der Konzentration der freien Natriumatome benutzt wurde (vgl. oben S. 154). Dies Verfahren war erlaubt, nachdem durch die oben erwähnten Vorversuche sichergestellt war, daß der Zerstäuber über den Lösungswechsel hinweg und unabhängig von der Konzentration der Lösung konstant arbeitete.

¹⁾ S. Valentiner u. M. Rössiger, Ann. d. Phys. **76**, 785, 1925.

4. Die Übergangswahrscheinlichkeit der D-Linien.

Die Ergebnisse der Versuche, welche zur Bestimmung der Ü.-W. dienten, sind in Tabelle 2 aufgeführt. Angegeben sind für die drei Versuchsreihen die Umkehrtemperatur, die gemessene Gesamtintensität der Linien, und die aus der gemessenen Konzentration N der freien Atome und der Umkehrtemperatur berechnete Konzentration N_k der angeregten Atome im Zustand $^2P_{1/2}$. Innerhalb jeder Versuchsreihe sind die Messungen nach wachsender Natriumkonzentration angeordnet. Der erste Versuch jeder Reihe ist mit K_2CO_3 -Lösung ohne Na_2CO_3 -Zusatz ausgeführt. Die zugehörige Konzentration der freien Natriumatome ist auf dem oben (S. 155) angegebenen Wege bestimmt worden. Die letzte Spalte der Tabelle 2 enthält die nach (4) berechneten Werte der Ü.-W. In Fig. 1 ist die in den D-Linien ausgestrahlte Energie als Funktion der Konzentration der angeregten Natriumatome aufgetragen. Die eingezeichnete Gerade, deren Neigung nach (4) der Ü.-W. proportional ist, entspricht dem Mittelwert $7,24 \cdot 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$, um den die in Tabelle 2 angegebenen Einzelwerte der Ü.-W. mit einer mittleren Abweichung von $\pm 6\%$ streuen.

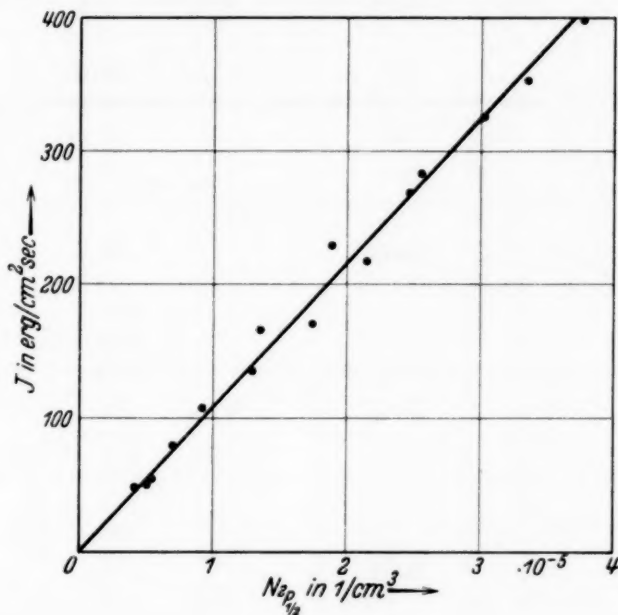


Fig. 1.

An den Werten der Helligkeit und also auch der Ü.-W. ist streng genommen noch eine Korrektur anzubringen, welche der Selbstabsorption in der Flamme Rechnung trägt. Eine Abschätzung der Selbstabsorption ergibt, daß, wenn die Linien nur die durch den Doppler-Effekt bedingte Breite hätten, bei der am stärksten gefärbten Flamme in Tabelle 2 die Helligkeit und also auch die Ü.-W. um 14% zu vergrößern wären. In Wirklichkeit sind die Linien durch Druckverbreiterung nach den in § 6 mitgeteilten Messungen wesentlich breiter. Für die am stärksten gefärbte Flamme wird mit den gemessenen Werten der Halbwerte die Korrektur kleiner als 1% . Dementsprechend ist in der Tat auch bei den größten Werten der Helligkeit in Fig. 1 keine systematische Abweichung von einem linearen Zusammenhang und dementsprechend bei den in Tabelle 2 an-

gegebenen Werten der \ddot{U} -W. keine systematische Abnahme mit wachsender Helligkeit zu erkennen, in der sich das Auftreten einer merklichen Selbstabsorption zeigen würde. Das ist als Beweis anzusehen, daß die für Selbstabsorption anzubringende Korrektur unmerklich klein ist.

Tabelle 2.

Nr.	T abs.	J $\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$	$N_k \cdot 10^{-5}$ cm^{-3}	$A_D \cdot 10^{-7}$ sec^{-1}
27 a	2065	48	0,42	7,63
b		80	0,71	7,48
c		137	1,30	7,05
d		229	1,88	8,12
e		270	2,47	7,31
23 a	2051	54	0,54	6,65
b		167	1,35	8,25
c		218	2,15	6,75
d		321	3,02	7,08
e		398	3,77	7,05
26 a	2061	51	0,51	6,71
b		108	0,92	7,80
c		171	1,74	6,56
d		284	2,56	7,40
e		353	3,37	6,97

Danach ergeben die vorliegenden Messungen für die \ddot{U} -W. der D -Linien den Wert $7,2 \pm 0,4 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$. Dieser Wert steht in bester Übereinstimmung mit den nach anderen Methoden gemessenen Werten¹⁾.

5. Der Dissoziationsgrad von Natriumsalz in der Flamme.

Das Verhältnis der Konzentration der freien Natriumatome zur Konzentration sämtlicher Natriumatome ergibt den D.-G. In Fig. 2 sind alle Werte des D.-G. als Funktion der zugehörigen Umkehrtemperatur eingetragen. In den Tabellen 3, 4 und 5 ist außer dem D.-G. die Temperatur, die Geschwindigkeit der Flammengase, die Konzentration der freien Natriumatome und die Gesamtkonzentration angegeben. Die in Tabelle 3 (+ in Fig. 2) und Tabelle 4 (\times in Fig. 2) aufgeführten Werte sind mit Mekerrost gemessen. Bei den in Tabelle 5 zusammengestellten Werten (\cdot in Fig. 2) war der Mekerrost durch ein engmaschiges Kupferdrahtnetz ersetzt. Die Werte des D.-G. sind sämtlich kleiner als Eins, eine einfache Temperaturabhängigkeit ist jedoch höchstens andeutungsweise zu erkennen. In dem

¹⁾ Vgl. eine demnächst erscheinende Zusammenfassung auf Grund von Neuberechnungen von R. Minkowski.

Tabelle 3.

Nr.	T abs.	v $\text{m} \cdot \text{sec}^{-1}$	$N \cdot 10^{-13}$ cm^{-3}	$N_{\text{ges}} 10^{-13}$ cm^{-3}	D	Vol - $^{0}/_0$ Gas	p_{H_2} atm	$p_{\text{H}_2\text{O}}$ atm	K_p
1	1882	2,6	1,49	6,8	0,22	31,4	0,11	0,19	6,0
2	1913	2,4	5,5	15,2	0,36	34,5	0,15	0,18	3,8
4	1927	3,3	2,38	7,0	0,34	44,2	0,27	0,13	7,8
5	1947	4,9	1,77	4,9	0,36	28,3	0,07	0,21	2,3
6	2010	4,3	8,14	14,0	0,58	27,0	0,05	0,21	0,78
7	2010	4,7	8,9	12,9	0,69	32,6	0,12	0,19	0,82
8	2043	6,5	9,5	19,9	0,48	32,0	0,11	0,19	1,88
9	2091	7,9	10,5	16,1	0,65	28,9	0,07	0,21	0,69
10	2092	6,5	5,5	7,8	0,71	30,1	0,09	0,20	0,60
11	2122	5,1	7,4	8,6	0,86	21,8	(0,005)	0,22	(0,05)

Tabelle 4.

Nr.	T abs.	v $\text{m} \cdot \text{sec}^{-1}$	$N \cdot 10^{-13}$ cm^{-3}	$N_{\text{ges}} 10^{-13}$ cm^{-3}	D	
12 a	1997	4,3	9,3	19,3	0,48	mit Kalium
b	1995	4,4	9,7	18,8	0,52	
13 a	2007	3,7	10,9	23,0	0,47	mit Kalium
b	2009	3,9	11,7	27,1	0,43	
14 a	2036	5,7	6,8	14,1	0,49	mit Kalium
b	2034	5,7	9,2	20,6	0,45	
15 a	2050	4,7	5,2	13,5	0,39	mit Kalium
b	2057	7,1	5,2	10,9	0,48	
16 a	2056	7,0	3,4	6,4	0,53	mit Kalium
b	2051	7,0	3,5	6,4	0,56	
17 a	2053	7,7	1,44	2,00	0,72	mit Kalium
b	2051	7,7	1,47	2,14	0,69	
18 a	2073	7,1	4,3	10,0	0,43	mit Kalium
b	2075	7,0	4,9	10,6	0,46	

Tabelle 5.

Nr.	T abs.	v $\text{m} \cdot \text{sec}^{-1}$	$N \cdot 10^{-13}$ cm^{-3}	$N_{\text{ges}} 10^{-13}$ cm^{-3}	D
19	1989	5,1	4,9	11,3	0,44
20	2019	4,9	4,4	10,8	0,41
21	2023	5,0	3,1	9,1	0,34
22	2046	6,5	5,1	13,0	0,39
23	2051	5,2	2,46	6,3	0,39
24	2057	6,4	3,5	6,9	0,51
25	2057	4,3	2,90	7,7	0,38
26	2061	4,9	2,45	6,8	0,36
27	2065	5,0	1,56	5,2	0,30
28	2076	4,6	2,67	6,9	0,39
29	2077	4,5	2,31	6,4	0,36
30	2085	6,3	5,2	16,3	0,32

Temperaturgebiet zwischen 2000 und 2100° abs., in dem die meisten und zuverlässigsten Messungen vorliegen, streuen die gemessenen Werte des D.-G. zwischen 0,3 und 0,7.

Der größte Fehler der gemessenen Werte sollte etwa $\pm 20\%$ betragen, entsprechend Fehlern von $\pm 10\%$ der Geschwindigkeit, $\pm 5\%$ der Konzentration der freien Atome und $\pm 5\%$ in der im Elektrofilter aufgefangenen

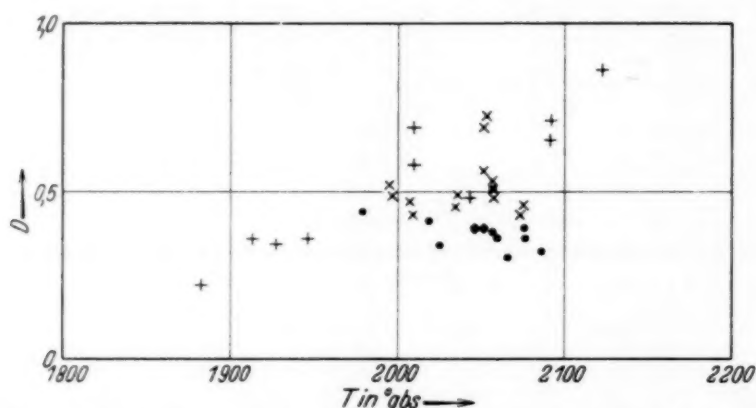


Fig. 2. + Tabelle 3: Mekerbrenner; x Tabelle 4: Mekerbrenner; • Tabelle 5: Drahtnetz.

Natriummenge. Daß diese Abschätzung nicht etwa zu optimistisch ist, zeigen Versuche, bei denen möglichst bald, zum Teil unmittelbar aufeinanderfolgend an derselben Flamme zwei vollkommen unabhängige Messungen des D.-G. durchgeführt wurden. Diese Versuche wurden in erster Linie durchgeführt, um festzustellen, ob eine Beeinflussung des D.-G. durch Zusatz von Kalium stattfindet. Bei der einen Messung wurde reine Na_2CO_3 -Lösung zerstäubt, bei der unmittelbar folgenden oder vorhergehenden Messung eine Lösung mit demselben Volumengehalt an Na_2CO_3 mit Zusatz von K_2CO_3 . Die Resultate dieser Messungen sind in Tabelle 4 angegeben. Die größte Abweichung zwischen zwei Messungen eines Paares beträgt 23%; in diesem Falle deutet die Verschiedenheit der Temperatur und der Geschwindigkeit auf eine Veränderung der Flamme zwischen beiden Messungen hin. Die mittlere Abweichung ist 9% in guter Übereinstimmung mit der zu erwartenden Meßgenauigkeit. Diese Messungen zeigen zunächst das Fehlen einer merklichen Beeinflussung des D.-G. durch die Kaliumbeimengung, die nach diesen Messungen jedenfalls kleiner als einige Prozent der gemessenen Werte ist. Weiter zeigt die befriedigende Übereinstimmung der beiden Messungen eines Paares, daß die große Streuung der Werte in Fig. 2 nicht als Folge zufälliger Fehler aufgefaßt werden kann, sondern als reell anzusehen ist.

Die wahrscheinlichste Vermutung über die Erzeugung der freien Natriumatome in der Flamme ist, daß das der Flamme zugeführte Na_2CO_3 —

ebenso wie NaCl und alle Natriumverbindungen mit flammenfremden Anionen oder mit mehr als einem Natriumatom — in der Flamme in NaOH übergeht ¹⁾. Die Verbindung NaOH dissoziiert dann gemäß der Reaktion $\text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{H}_2 = \text{Na} + \text{H}_2\text{O} - 38,3 \text{ cal.}$ Entsprechend dieser Auffassung muß nicht das gemessene Verhältnis der Partialdrucke

$D = \frac{p_{\text{Na}}}{p_{\text{Na}} + p_{\text{NaOH}}}$ eine einfache Temperaturabhängigkeit zeigen, sondern die Gleichgewichtskonstante

$$K_p = \frac{p_{\text{NaOH}} \cdot p_{\text{H}_2}^{1/2}}{p_{\text{Na}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (11)$$

Macht man entsprechend den Untersuchungen von Haber ²⁾ die Annahme, daß das Wassergasgleichgewicht $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ in der Flamme erfüllt ist, und nimmt man ferner an, daß auch die Teilgleichgewichte $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ und $\text{CO}_2 = \text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ erfüllt sind, so lassen sich die Partialdrucke p_{H_2} und $p_{\text{H}_2\text{O}}$ bei bekannter Zusammensetzung des Luftgasgemisches berechnen. Leider war es, wie oben (S. 149) erwähnt, nur bei einem Teil der Versuche möglich, diese Zusammensetzung zu messen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Fig. 2 als + eingezeichnet und in Tabelle 3 aufgeführt, in der außerdem der Gasgehalt in Volumprozenten des Gasluftgemisches, die daraus in der angegebenen Weise berechneten Werte ³⁾ von p_{H_2} und $p_{\text{H}_2\text{O}}$ in Atmosphären und die damit folgenden Werte von K_p angegeben sind. In Fig. 3 sind die Werte von $\log K_p$ als Funktion der reziproken Temperatur eingezeichnet. Die Länge der Striche gibt die Fehlergrenzen an, welche sich aus den oben aufgeführten mittleren Fehlern der gemessenen Verhältnisse $p_{\text{Na}}/p_{\text{Na}} + p_{\text{NaOH}}$ ergeben; nahe bei Eins liegende Werte des D.-G. ergeben naturgemäß sehr große Fehler für das in K_p eingebende

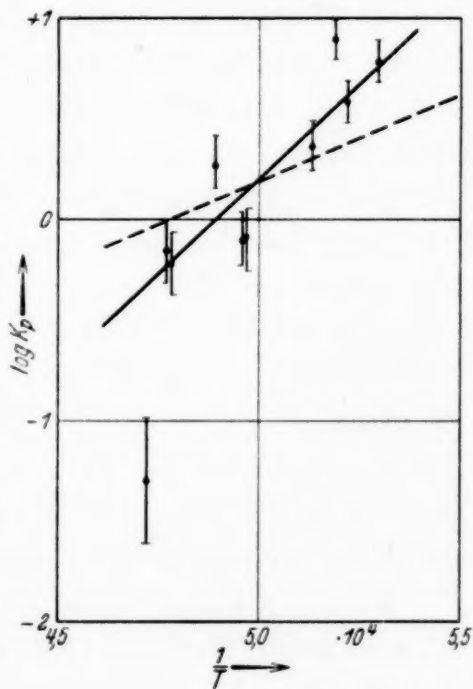


Fig. 3.

nen Verhältnisse $p_{\text{Na}}/p_{\text{Na}} + p_{\text{NaOH}}$ ergeben; nahe bei Eins liegende Werte des D.-G. ergeben naturgemäß sehr große Fehler für das in K_p eingebende

¹⁾ R. Ladenburg u. R. Minkowski, Ann. d. Phys. **89**, 298, 1928. —

²⁾ F. Haber, ZS. f. anorg. Chem. **38**, 5, 1904. — ³⁾ Die erforderlichen Werte für die Gleichgewichtskonstante des Wassergas- und des Wassergleichgewichts wurden Interpolationsformeln entnommen (Intern. Crit. Tabl. VII, S. 231 u. 243), welche die vorliegenden Messungen in dem fraglichen Temperaturintervall gut wiedergeben.

Verhältnis $p_{\text{Na}}/p_{\text{NaOH}}$. Fig. 3 zeigt, daß eine glatte Temperaturabhängigkeit der erhaltenen Werte von K_p nur mit einer die Fehlergrenzen übersteigenden Streuung festzulegen ist, und zwar auch wenn der sehr unsichere Wert Nr. 11 in Tabelle 3 außer Betracht gelassen wird. Eine einigermaßen genaue Bestimmung der Temperaturabhängigkeit stößt deshalb auf Schwierigkeiten. Die eingezeichnete Gerade entspricht dem Zusammenhang

$$\log K_p = \frac{85\,000}{4,57\,T} - 8,90, \quad (12)$$

aus der sich eine Reaktionswärme von 85 Cal ergibt. Dieser Wert ist beträchtlich größer als der aus thermochemischen Daten folgende Wert 38 Cal. Bei der Berechnung dieses Wertes besteht allerdings eine gewisse Unsicherheit, da die spezifische Wärme von NaOH-Dampf nicht bekannt ist, deren Kenntnis für die Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionswärme aus thermochemischen Daten notwendig ist. Außerdem erscheint es fraglich, ob der in die Berechnung der Reaktionswärme eingehende Wert 31,5 Cal für die Verdampfungswärme des NaOH sehr zuverlässig ist, der aus Dampfdruckmessungen von v. Wartenberg und Albrecht¹⁾ bestimmt ist. Ein größerer Wert für die Verdampfungswärme, der im Vergleich mit den für andere Alkalisalze gefundenen Werten nicht unplausibel erscheint, würde eine kleinere Reaktionswärme ergeben. Dadurch würde der Unterschied zwischen dem aus den Beobachtungen hergeleiteten und dem erwarteten Wert noch vergrößert werden. Die übrigen in die Berechnung des Wertes 38,3 eingehenden Daten ergeben eine Unsicherheit von höchstens ± 5 Cal. Es ist also nicht möglich, den Widerspruch zwischen Beobachtung und Erwartung auf die Unsicherheit der thermochemischen Daten zurückzuführen. Trotz der großen Streuung der Werte von K_p liegt andererseits ein Wert von 38,3 Cal, dem die gestrichelte Gerade in Fig. 3 entspricht, außerhalb der Fehlergrenzen.

Weitere Schwierigkeiten ergeben sich bei dem Versuch, die Gesamtheit der gemessenen Werte des D.-G. zu verstehen. Bei den benutzten Mischungsverhältnissen Gas—Luft ist stets Gas im Überschuß vorhanden. Es findet also stets unvollständige Verbrennung des H_2 statt, und die thermische Dissoziation von H_2O , die stark temperaturabhängig ist, liefert — mit Ausnahme des Versuchs 11 in Tabelle 3 — keinen merklichen Beitrag zum Partialdruck des H_2 . Das hat infolge der schwachen Temperaturabhängigkeit des Wassergasgleichgewichts zur Folge, daß die Größe von p_{H_2} , $p_{\text{H}_2\text{O}}$

¹⁾ H. v. Wartenberg u. Th. Albrecht, ZS. f. Elektrochem. **27**, 162, 1921. Die Messungen des Dampfdruckes bei NaOH stießen auf Schwierigkeiten und ergaben unsicherere Werte als bei anderen Alkalisalzen.

und $p_{\text{H}_2}^{1/2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ in erster Näherung nur von der Zusammensetzung des Gasluftgemisches und nicht von der Temperatur abhängt, wie auch ein Vergleich der in Tabelle 3 angegebenen Werte des Gasgehalts und von $p_{\text{H}_2}^{1/2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ zeigt. Versucht man nun unter der Annahme thermischen Gleichgewichts die Streuung sämtlicher gemessenen Werte des D.-G. in Fig. 2 zu verstehen, so ist das Auftreten verschiedener D.-G. bei derselben Temperatur offenbar darauf zurückzuführen, daß verschiedene Flammen bei gleicher Temperatur verschiedene Mischungsverhältnisse Gas—Luft aufweisen müssen. Flammen mit kleinem D.-G. müssen relativ kleine Werte von $p_{\text{H}_2}^{1/2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ aufweisen, also verhältnismäßig luftreich sein. Nun sollten luftreichere Flammen, die vollständigere Verbrennung ergeben, höhere Temperaturen als luftärmere Flammen zeigen. Wenn die gleiche Temperatur mit verschiedenen

Mischungsverhältnissen erzeugt wird, so muß der luftreicheren Flamme relativ mehr Wärme entzogen werden. Betrachtet man nun z. B. die Messungen, welche in dem hinreichend kleinen Temperaturbereich $2050 \pm 30^\circ$ abs. liegen,

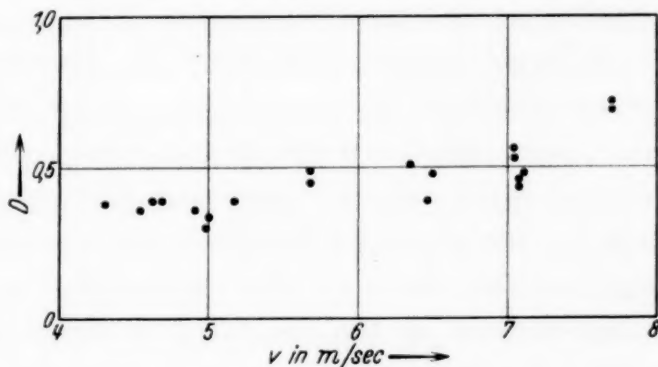


Fig. 4.

so zeigt sich ein Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und D.-G. In Fig. 4 sind für alle Versuche in dem genannten Temperaturbereich die gemessenen D.-G. als Funktion der Geschwindigkeit aufgetragen. Dieser Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und D.-G. ist nach der obigen Überlegung als Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Mischungsverhältnis in dem Sinne aufzufassen, daß bei gleicher Temperatur bei kleinem D.-G., also relativ luftreicher Flamme, die Geschwindigkeit kleiner ist als bei großem D.-G., also relativ luftarmer Flamme. Einen entsprechenden Zusammenhang ergibt in der Tat die Beobachtung von Griffiths und Awbury¹⁾, daß bei konstantem Mischungsverhältnis ein Anwachsen der Temperatur bis zu einem Grenzwert stattfindet, wenn die pro Zeiteinheit verbrannte Gasmenge, d. h. die Geschwindigkeit, vergrößert wird. Weiter ist von Jones²⁾ und Mitarbeitern bei Annäherung der inneren Verbrennungszone an den Brennerrost Temperaturerniedrigung gefunden

¹⁾ E. Griffiths u. J. H. Awbury, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 401, 1929. — ²⁾ G. W. Jones, B. Lewis, J. B. Friauf, S. St. J. Perrott, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 869, 1931.

worden. Da die Verbrennungsgeschwindigkeit des luftreichen Gemisches größer ist als die der luftarmen Gemische, muß die Verbrennungszone der langsamen luftreichen Flamme näher am Brennerrost liegen als die der schnelleren luftarmen Flamme. Die Erzeugung der gleichen Temperatur mit verschiedenen Mischungsverhältnissen könnte also auf den Wärmezug durch den Brennerrost zurückzuführen sein, der um so größer sein wird, je näher die Verbrennungszone am Brennerrost liegt. Danach erscheint die Streuung der Werte in Fig. 2 zunächst qualitativ verständlich. Schwierigkeiten, welche vermutlich mit der Streuung der Werte von K_p in Fig. 3 zusammenhängen, ergeben sich jedoch, wenn man die Größe der Streuung zu verstehen sucht.

Im thermischen Gleichgewicht müßten alle in Fig. 4 eingetragenen Messungen sehr nahezu den gleichen Wert von K_p ergeben. Die gemessenen D.-G. liegen zwischen 0,30 und 0,72. Daraus und aus dem bei 2043° bei einem bekannten Wert von $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,74$ gemessenen D.-G. von 0,48 ergibt sich, daß die Werte von $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ zwischen 0,81 und 4,83 liegen müßten, damit sich ein konstanter Wert von K_p ergäbe. Der Wert 0,81 liegt im Bereich der in Tabelle 3 auftretenden Werte. Der Wert 4,83 ist dagegen größer als der größte aus Tabelle 3 hervorgehende Wert. Bei dem entsprechenden großen Gasgehalt erstreckt sich die Verbrennungszone, welche sich bei großem Gasgehalt beim Mekerbrenner vom Rost abhebt und die Kegelform wie beim Bunsenbrenner annimmt, jedenfalls bis an die Meßstelle oder bei der sehr hohen Geschwindigkeit noch höher hinauf. Aus diesem Grunde konnte nämlich in der Versuchsreihe der Tabelle 3 keine gasreichere Flamme benutzt werden als Nr. 4 mit dem Wert 4,04 von $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$. Ähnliche Schwierigkeiten ergeben sich bei anderen Temperaturen. Unter der Annahme der Dissoziation von NaOH im thermischen Gleichgewicht läßt sich also der Streubereich des gemessenen D.-G. nicht mit dem bei der benutzten Versuchsanordnung möglichen Bereich der Mischungsverhältnisse in Einklang bringen.

Die Ergebnisse der Messungen des D.-G. legen deshalb die Vermutung nahe, daß die Erzeugung freier Natriumatome nicht auf die Dissoziation von NaOH im thermischen Gleichgewicht zurückzuführen ist, sondern entweder auf die Dissoziation einer anderen, in der Flamme stabileren Verbindung oder auf Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht. Eine andere unter normalen Bedingungen beständige Natriumverbindung als NaOH dürfte, soweit sich übersehen läßt, nicht in Frage kommen. Weder die Ergebnisse der vorliegenden Versuche, noch die anderer Untersuchungen geben einen Anhalt dafür, daß eine Deutung der Versuchsergebnisse unter

der Annahme thermischer Dissoziation einer nur in der Flamme beständigen Verbindung möglich ist, sie sprechen aber auch nicht dagegen. Die Frage nach der Zulässigkeit einer solchen Erklärung soll deshalb offengelassen werden. Als zweite Deutungsmöglichkeit kommt in Frage, daß zwar die Dissoziation von NaOH die freien Natriumatome liefert, daß aber Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht eine merkliche Rolle spielen. Zur Erklärung der besprochenen Schwierigkeiten müßte angenommen werden, daß die Größe dieser Abweichungen von der Geschwindigkeit, vom Mischungsverhältnis und vielleicht auch vom Abstand der Verbrennungszone vom Brennerrost abhängt. Die Annahme von Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht findet eine gewisse Stütze in anderen Beobachtungen, auf die zunächst hingewiesen werden soll.

Durch gleichzeitige Messungen der Umkehrtemperatur an den *D*-Linien und der Temperatur eines in der Flamme befindlichen Platindrahtes, dessen Wärmeverluste durch elektrische Heizung ausgeglichen wurden, ist bekanntlich von H. Kohn¹⁾ festgestellt worden, daß die Umkehrtemperatur mit der wahren Temperatur in unmittelbarer Nähe des Platindrahtes übereinstimmt. Daraus wird im allgemeinen geschlossen, daß die Umkehrtemperatur mit der wahren Temperatur übereinstimmt und daß thermisches Gleichgewicht herrscht. In dieser Allgemeinheit erscheint der Schluß jedoch nicht berechtigt. Es wird nämlich beobachtet, daß auch dann, wenn der Platindraht auf die Temperatur der Flamme nachgeheizt ist, die Umkehrtemperatur in der Nähe des Drahtes nicht mit der in der gleichen Flamme ohne Draht oder in kleinem Abstand vom Draht gemessenen übereinstimmt. Es findet also eine Störung der Flamme durch den Draht statt, auch wenn dieser durch Nachheizen auf die Temperatur der Flamme gebracht ist. Griffiths und Awbury (l.c.), die anscheinend ohne Kenntnis der Untersuchung von H. Kohn ähnliche Messungen ausgeführt und ebenfalls die Übereinstimmung der Umkehrtemperatur und der Temperatur des nachgeheizten Platindrahtes festgestellt haben, berichten allerdings über eine derartige Störung nicht. Es erscheint aber fraglich, ob bei der dort benutzten Gesamtfärbung der Flamme, bei der die Inhomogenität der Flamme eine wesentliche Rolle spielt²⁾, die gleiche Zuverlässigkeit zu erzielen ist, wie bei der von H. Kohn benutzten Färbung einer begrenzten Flammenzone. Der Schluß, daß die Umkehrtemperatur schlechthin mit der wahren Temperatur der Flamme identisch ist und daß die Lichtemission eines in der Flamme leuchtenden Metaldampfes auf reine Temperatur-

¹⁾ H. Kohn, Ann. d. Phys. **44**, 749, 1914; Dissertation Breslau 1913.

— ²⁾ H. Kohn, Phys. ZS. **15**, 98, 1914.

strahlung zurückzuführen ist, gilt nach der sorgfältigen Untersuchung von H. Kohn jedenfalls nur für die unmittelbare Umgebung des Platindrahtes. Die Annahme, daß in der freien Flamme kein vollständiges thermisches Gleichgewicht herrscht und daß die Störung der Flamme durch den Draht darin besteht, daß etwa durch eine Wandreaktion an seiner Oberfläche eine Annäherung an das thermische Gleichgewicht hervorgerufen wird, steht also mit den Beobachtungen jedenfalls nicht in Widerspruch. Das Auftreten der Radikale Hydroxyl, Methin und Dicarbon und von freien H-Atomen als Zwischenprodukte im inneren Kegel¹⁾ legt den Gedanken nahe, daß die Abweichungen vom Gleichgewicht darin bestehen, daß solche Zwischenprodukte in den Flammengasen im Überschuß vorhanden sind. Man wird dabei vor allem an freie H-Atome denken, von denen nachgewiesen ist, daß sie sich an einer festen Wand leichter wieder vereinigen als im Gas.

Für die Auffassung, daß das aus der inneren Verbrennungszone austretende Gasgemisch nicht vollständig im thermischen Gleichgewicht ist, können als Stütze einige Ergebnisse der Untersuchungen von David²⁾ herangezogen werden. Im Zusammenhang mit den erwähnten Untersuchungen von H. Kohn scheint vor allem die Feststellung von Interesse, daß die an Flammen aus sehr luftarmen Gemischen mit CO oder Kohlenwasserstoffen gemessenen Umkehrtemperaturen³⁾ höher sind als die aus den Reaktionswärmen berechneten höchstmöglichen Temperaturen. Mit wachsendem Luftgehalt ändert sich die an CO-Flammen gemessene Umkehrtemperatur nur wenig und sinkt unter die berechnete Maximaltemperatur. Sie nähert sich bei einem CO-Gehalt von 30% bis auf etwa 70° der Temperatur, die mit einem nicht nachgeheizten sehr dünnen Platindraht bei der Verbrennung im geschlossenen Gefäß gefunden wird und die stets niedriger ist als die berechnete Maximaltemperatur und die Umkehrtemperatur. Bei diesem Gemisch ist dann offenbar die Umkehrtemperatur höchstens wenig größer als die wahre Temperatur, ähnlich wie bei den erwähnten Messungen an der Leuchtgas—Luftflamme. Danach erscheint es möglich, daß die Übereinstimmung zwischen der Umkehrtemperatur in der ungestörten Flamme und der mit dem nachgeheizten Draht gemessenen Temperatur bei H. Kohn sowie Griffiths und Awbury nur zufällig, nämlich für die dort benutzten Gas—Luftgemische, verhältnismäßig gut ist, daß aber viel-

¹⁾ F. Haber u. K. F. Bonhoeffer, ZS. f. phys. Chem. (A) **137**, 263, 1928; F. Haber, ZS. f. angew. Chem. **42**, 745, 1929. — ²⁾ W. T. David, Nature **134**, 663, 743, 1934; Phil. Mag. **17**, 172, 1934; **18**, 228, 1934; Engineer. 1. June 1934; ebenda 2. November 1934. — ³⁾ G. W. Jones, B. Lewis, H. Seaman, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 3992, 1931; O. C. de C. Ellis u. E. Morgan, Trans. Farad. Soc. **28**, 826, 1932.

leicht andere Gemische größere Abweichungen zeigen könnten. Auf das Auftreten von Wandreaktionen am Platindraht, in denen die Ursache der Störung der Flamme bei H. Kohn gesehen werden könnte, deutet die Beobachtung von David hin, daß die mit nicht nachgeheiztem Platindraht gemessenen Temperaturen bei der Verbrennung von Wasserstoffluftgemischen mit weniger als 14% Wasserstoff im geschlossenen Gefäß wesentlich höher als die berechneten Maximaltemperaturen sind. Dies ist offenbar durch die Abgabe von Reaktionswärme an den Platindraht zu erklären, die in diesem Falle mindestens zum Teil zweifellos auf die Wiedervereinigung von Wasserstoffatomen am Draht zurückzuführen ist.

Die eben erwähnten Beobachtungen scheinen eine Stütze für die Annahme zu bieten, daß die Ergebnisse der hier mitgeteilten Messungen des *D*.-*G*. so zu deuten sind, daß in dem Gasgemisch, das sich in der Verbrennungszone sicher nicht im thermischen Gleichgewicht befindet, in der Zeit von rund 10^{-2} sec, die zum Durchströmen der Strecke von der Verbrennungszone bis zur Meßstelle benötigt wird, das thermische Gleichgewicht noch nicht einstellt. Die bestehenbleibenden Abweichungen werden bei größerer Geschwindigkeit stärker sein. Sie werden außerdem von der Zusammensetzung des Gemisches abhängen. Sichere Schlüsse über die Art der Abweichungen vom Gleichgewicht sind nicht möglich. Zur Deutung der Beobachtungen über den *D*.-*G*. muß jedenfalls das Auftreten von Natriumatomen in anderer — vermutlich größerer — Menge angenommen werden, als es dem thermischen Gleichgewicht entspricht. An der Oberfläche eines in der Flamme befindlichen festen Körpers und bei genügender Annäherung der Verbrennungszone an den Rost des Brenners vielleicht auch dort muß das Stattfinden einer Annäherung an das Gleichgewicht angenommen werden. Ein Einfluß des Brennerrosts, der schon von Jones¹⁾ vermutet worden ist, könnte dadurch zustande kommen, daß bei genügend kleinem Abstand von Verbrennungszone und Brennerrost ein Teil der in der Verbrennungszone im Überschuß gebildeten Zwischenprodukte, der sich durch Diffusion entgegen dem Gasstrom bewegt, den Brennerrost erreichen kann. Wenn wirklich außer der Strömungsgeschwindigkeit und der Zusammensetzung des Gasgemisches auch eine solche Wirkung des Brennerrosts von Einfluß auf den Zustand der Flamme ist, so würde dies wieder für die Mitwirkung freier Wasserstoffatome sprechen, deren Diffusionsgeschwindigkeit besonders groß ist und die durch die Austauschreaktion $\text{NaOH} + \text{H} = \text{Na} + \text{H}_2\text{O}$ besonders leicht freie Natriumatome erzeugen können.

¹⁾ G. W. Jones, B. Lewis, J. B. Friauf, S. St. J. Perrott, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 869, 1931.

Unter den vorgeschlagenen Annahmen kann die Abhängigkeit des beobachteten D.-G. von der Geschwindigkeit bei konstanter Temperatur, soweit sie nicht schon als Folge der verschiedenen Mischungsverhältnisse auftritt, dadurch erklärt werden, daß bei relativ luftreichen langsamen Flammen die Abweichungen vom Gleichgewicht von vornherein verhältnismäßig klein sind und außerdem vielleicht die Diffusion aus der Verbrennungszone an den Brennerrost eine größere Rolle spielt als bei relativ luftarmen schnellen Flammen. Es würden dann bei langsameren Flammen kleinere D.-G. gemessen werden, die dem Gleichgewichtszustand näher liegen. Weiter folgt aus den hier gemachten Annahmen, daß bei den schnellen Flammen höherer Temperatur die Abweichungen vom Gleichgewicht besonders stark sind. Hier würde also der D.-G. besonders stark vom Gleichgewicht abweichende zu große Werte erhalten. Die festgestellte zu starke Temperaturabhängigkeit der aus den gemessenen D.-G. berechneten Gleichgewichtskonstante würde sich dann deshalb ergeben, weil bei den schnelleren Flammen höherer Temperatur in Tabelle 13 die Abweichungen vom Gleichgewicht größer sind als bei den langsameren Flammen niedrigerer Temperatur.

6. Die Halbweite der D-Linien der Flamme.

Aus Messungen der emittierten Intensität an stark gefärbten Flammen kann man zu Aussagen über die Halbweite der Linien gelangen. Es ist dazu notwendig, Annahmen über die Intensitätsverteilung in den Linien zu machen. Die Intensitätsverteilung der Linien in der Flamme wird bedingt durch die gleichzeitige Wirkung von Doppler-Effekt und Druckverbreiterung. Nimmt man an, daß die Intensitätsverteilung in einer druckverbreiterten Linie die aus der Lorentzschen Theorie der Stoßdämpfung folgende ist, so erhält die Linie bei gleichzeitiger Wirkung von Doppler-Effekt und Stoßdämpfung die von Voigt¹⁾ und Reiche²⁾ berechnete Intensitätsverteilung. In diesem Falle ist in weit von der Mitte entfernten Teilen der Linie die Intensitätsverteilung immer die gleiche wie bei völliger Abwesenheit des Doppler-Effekts. Nur in der Umgebung der Linienmitte macht sich der Einfluß des Doppler-Effekts geltend³⁾. Infolge der Wirkung der Selbstabsorption trägt bei kleiner optischer Dicke nur die unmittelbare Umgebung der Linienmitte, bei wachsender optischer Dicke aber in steigendem Maße überwiegend der Rand zur beobachteten Gesamtintensität bei. Infolgedessen ist auch bei Überwiegen des Doppler-Effekts die Ab-

¹⁾ W. Voigt, Münch. Ber. 1912, S. 603. — ²⁾ F. Reiche, Verh. d. D. Phys. Ges. 15, 3, 1913. — ³⁾ F. Reiche, l. c. S. 7; R. Minkowski, ZS. f. Phys. 36, 839, 1926.

hängigkeit der gesamten in den Linien ausgestrahlten Intensität von der optischen Dicke nur dann merklich vom Doppler-Effekt abhängig, wenn die optische Dicke klein ist. Bei genügend großer optischer Dicke dagegen ergibt sich schließlich immer der gleiche Zusammenhang zwischen optischer Dicke und Gesamtintensität, wie bei alleiniger Wirkung der Stoßdämpfung. Es wird dann¹⁾

$$J = E_r \cdot \frac{c}{2\pi\nu} \sqrt{\frac{1}{2} \frac{g_k}{g_i} A_i^k \cdot N l \gamma}, \quad (13)$$

wenn γ die Halbweite der Stoßdämpfung bedeutet und E_r das Emissionsvermögen des schwarzen Körpers ist, dessen Temperatur gleich der Umkehrtemperatur der Flamme ist. Aus (13) folgt in Übereinstimmung mit den Messungen von Gouy (l. c.) und späteren ähnlichen Untersuchungen, daß die Gesamtintensität der Wurzel aus der optischen Dicke proportional ist. Ist also die optische Dicke so groß, daß das „Wurzelgesetz“ (13) gilt, so kann nach (13) die Halbweite γ der Druckverbreiterung bestimmt werden. Auf ähnlichem Wege ist zuerst von Ladenburg und Senftleben²⁾ ein Wert für die Halbweite der *D*-Linien in der Flamme hergeleitet worden. Es bedarf kaum der Bemerkung, daß die so gewonnenen Werte nur orientierende Bedeutung haben. Die wahre Intensitätsverteilung druckverbreiterter Linien ist bekanntlich nicht die aus der Lorentzschen Theorie der Stoßdämpfung folgende. Die Linien sind in Wirklichkeit unsymmetrisch. Die Angabe einer Halbweite kann also den Intensitätsverlauf in jedem Falle nur sehr oberflächlich charakterisieren. Andererseits erschien es angesichts des völligen Fehlens von direkten Messungen der Intensitätsverteilung von Linien in der Flamme angebracht, die Werte der Halbweite nach (13) zu berechnen, da alle erforderlichen Messungen ohnehin im Laufe der Bestimmung des D.-G. und der Ü.-W. ausgeführt wurden.

Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 6 aufgeführt, in der außerdem die Konzentration der freien Atome, der D.-G. und die Temperatur angegeben ist. Die Werte der Halbweite γ (in Kreisfrequenz) liegen zwischen $2,3$ und $5,9 \cdot 10^{10} \text{ sec}^{-1}$ und scheinen ein Maximum bei etwa 20500° zu zeigen. Entsprechend den angegebenen Meßgenauigkeiten für die in (13) eingehenden Größen muß mit Fehlern von $\pm 25\%$ in γ gerechnet werden. Die beobachtete Veränderlichkeit ist also nicht als Folge von Meßfehlern anzusehen. Sie ist aber auch jedenfalls nicht mit der Temperaturabhängigkeit in Zusammenhang zu bringen, die sich daraus ergibt, daß nach der Lorentzschen

¹⁾ R. Ladenburg u. F. Reiche, Ann. d. Phys. **42**, 181, 1913. —

²⁾ R. Ladenburg u. H. Senftleben, Naturwissensch. **1**, 914, 1913.

Theorie γ der Anzahl der Zusammenstöße proportional ist. Danach wäre eine Zunahme der Halbweite proportional der Wurzel aus der Temperatur zu erwarten, die im ganzen Temperaturbereich nur 5% betragen würde. Die vorliegenden Messungen sind nicht ausreichend, um zu entscheiden, welche Rolle die Zusammensetzung des Gasgemisches spielt, von der die Breite der Linie wegen der für verschiedene Gase verschieden starken Verbreiterung jedenfalls abhängen muß. Ein Zusammenhang mit den ebenfalls vom Gasgemisch abhängigen D.-G. ist nicht erkennbar. Ob wirklich eine Abhängigkeit von der Temperatur vorliegt, wie es die vorliegenden Messungen anzuzeigen scheinen, kann nur durch unmittelbare Messungen der wahren Intensitätsverteilung entschieden werden.

Tabelle 6.

Nr.	T abs.	$N \cdot 10^{-13}$ cm^{-3}	D	$\gamma \cdot 10^{-10}$ sec^{-1}	Nr.	T abs.	$N \cdot 10^{-13}$ cm^{-3}	D	$\gamma \cdot 10^{-10}$ sec^{-1}
2	1913	5,5	0,36	3,4	22	2046	5,1	0,39	4,1
3	1914	4,4	—	3,7	15 a	2050	5,2	0,39	5,2
4	1927	2,4	0,34	4,2	16 b	2051	3,5	0,56	5,0
19	1989	4,9	0,44	3,9	17 b	2051	1,5	0,69	4,8
12 b	1995	9,7	0,52	4,8	17 a	2053	1,4	0,72	4,8
12 a	1997	9,3	0,48	4,3	16 a	2056	3,4	0,53	5,2
13 a	2007	10,9	0,47	2,3	15 b	2057	5,2	0,48	5,9
13 b	2009	11,7	0,43	2,4	18 a	2073	4,3	0,43	4,7
6	2010	8,1	0,58	3,5	18 b	2075	4,9	0,46	5,2
7	2010	8,9	0,69	2,3	30	2085	5,2	0,32	3,2
20	2019	4,4	0,41	3,2	9	2091	10,5	0,65	3,0
14 b	2034	9,2	0,45	5,2	10	2092	5,5	0,71	3,2
14 a	2036	6,8	0,49	5,5	11	2122	7,4	0,86	2,8
8	2043	9,5	0,48	5,3					

Ein Vergleich mit den Ergebnissen früherer Messungen ist durch die beobachtete Veränderlichkeit naturgemäß erschwert. Für die Halbweite der D -Linien in der Flamme haben Ladenburg und Senftleben¹⁾ den Wert $5 \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1}$ gefunden; da diese Messung vorläufiger und mehr orientierender Art war, kann dem allerdings recht großen Unterschied nicht viel Bedeutung beigelegt werden. Aus der von Gouy (l. c.) und von Senftleben (l. c.) gemessenen Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der D -Linien von der Natriumkonzentration hat Schütz²⁾ unter den auch hier benutzten Annahmen über die Linienform auf einen Wert $1,5 \cdot 10^{10} \text{ sec}^{-1}$ geschlossen. Da auf diesem Wege die Halbweite nur mit ziemlicher Unsicherheit bestimmt werden kann, erscheint es fraglich, ob der Unterschied

¹⁾ R. Ladenburg u. H. Senftleben, Naturwissensch. **1**, 914, 1913. —

²⁾ W. Schütz, ZS. f. Phys. **71**, 301, 1931.

gegenüber den hier gemessenen Werten als reell anzusehen ist. Immerhin sei bemerkt, daß ein Unterschied dieser Art darauf zurückzuführen sein könnte, daß die hier bestimmten Werte aus Messungen an stark gefärbten Flammen hergeleitet sind, bei denen relativ weit von der Linienmitte entfernte Teile der Linie merklich zur gemessenen Intensität beitragen, während der von Schütz berechnete Wert im wesentlichen durch Messungen an schwach gefärbten Flammen bestimmt wird, bei denen nur die Umgebung der Linienmitte wesentlich für die gemessene Intensität ist. Wenn die wirkliche Linienform mit der angenommenen Form nicht übereinstimmt, ergeben Messungen der Gesamtintensität selbstverständlich nicht die wahre Halbweite, sondern die Halbweite einer Ersatzverteilung, nämlich derjenigen Verteilung mit Lorentzscher Stoßdämpfung, welche bei gleicher Konzentration der freien Atome und gleicher Temperatur die beobachtete Gesamtintensität erzeugt. Daß der Wert für die Halbweite dieser Ersatzverteilung davon abhängt, ob nur die zentralen Teile oder auch die Randteile der Linie wesentlich zur beobachteten Intensität beitragen, läßt sich an Beispielen leicht feststellen. Mit wachsender Beteiligung der Randteile ergeben sich wie hier größere Werte der Halbweite der Ersatzverteilung, wenn die Intensität nach außen hin schwächer abfällt als bei der Stoßdämpfung, und das ist in der Tat der Sinn, indem die — allerdings bei tieferer Temperatur — beobachteten Verteilungen von der Stoßdämpfungsverteilung abweichen¹⁾. Daß bei den hier gemessenen Werten der entsprechende Zusammenhang zwischen Halbweite und der etwa im Verhältnis 1 : 8 variierenden Natriumkonzentration nicht erkennbar ist, widerspricht der Auffassung nicht, daß der Unterschied gegen den von Schütz berechneten Wert, für den Flammen mit etwa 1000mal kleinerer Natriumkonzentration ausschlaggebend sind, auf einen solchen Zusammenhang zurückzuführen ist. Ein Vergleich mit Messungen an gesättigtem Natriumdampf ergibt, daß die größten hier gefundenen Halbweiten etwa dem Wirkungsquerschnitt für die Verbreiterung durch Stickstoff bei 600° abs. entsprechen. Die kleinsten Werte ergeben ebenso wie der von Schütz berechnete Wert beträchtlich kleinere Wirkungsquerschnitte. Welche Bedeutung diesem Befund zuzulegen ist, ist kaum zu beurteilen. Nur direkte Messungen der wahren Intensitätsverteilung an spektral aufgelösten Linien können eine Beantwortung der Fragen bringen, welche durch die Ergebnisse der Messungen der Halbweite der Ersatzverteilung aufgeworfen werden.

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut.

¹⁾ R. Minkowski, ZS. f. Phys. **55**, 19, 1929.

Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit $2P - 1S$ des Natriums durch absolute Intensitätsmessungen an Flammen.

[Bemerkungen zu einer gleichnamigen Untersuchung von **E. F. M. van der Held** und **L. S. Ornstein**¹⁾].

Von **R. Minkowski** und **M. Weber-Schäfer** in Hamburg.

(Eingegangen am 1. Februar 1935.)

Während die vorstehende Untersuchung²⁾ im Gange war, haben die Herren Ornstein und van der Held¹⁾ die Ergebnisse von Versuchen mitgeteilt, die gleichfalls zum Ziele hatten, die Übergangswahrscheinlichkeit für die *D*-Linien des Natriums aus absoluten Intensitätsmessungen an Flammen zu bestimmen. Dabei wurde versucht, die Fehler zu vermeiden, welche bei älteren Untersuchungen und auch in einer früheren Arbeit von Ornstein und van der Held³⁾ dadurch hervorgerufen wurden, daß nur ein Teil aller in der Flamme befindlichen Natriumatome als freie, am Leuchtprozeß beteiligte Atome vorhanden ist. In ihrer zweiten Untersuchung kommen Ornstein und van der Held zu dem Schluß, daß dies nicht auf unvollständige thermische Dissoziation von Natriumverbindungen in der Flamme zurückzuführen sei, wie von Ladenburg und Minkowski⁴⁾ auf Grund thermodynamischer Abschätzungen vermutet worden war, sondern lediglich auf unvollständige Verdampfung der Lösungströpfchen, die der Flamme zur Färbung mit Natrium durch einen Zerstäuber zugeführt werden. Damit ist zwar eine neue Fehlerquelle, die bisher nicht beachtet worden ist, aufgewiesen worden, der Schluß aber, daß Natriumsalze in der Flamme nahezu vollständig dissoziiert seien, steht nicht nur im Widerspruch mit den erwähnten thermodynamischen Abschätzungen, sondern auch mit den Ergebnissen der direkten Messungen des Dissoziationsgrades²⁾, die allerdings in der Bunsenflamme bei der in der zweiten Untersuchung von Ornstein und van der Held benutzten Temperatur von 2090° abs. einen Dissoziationsgrad von etwa 75 bis 80% zulassen.

Es läßt sich zeigen, daß dieser Widerspruch auf die Methode zurückzuführen ist, welche in der neueren Untersuchung von Ornstein und

¹⁾ E. F. M. van der Held u. L. S. Ornstein, *ZS. f. Phys.* **77**, 459, 1932. —

²⁾ R. Minkowski, H. G. Müller u. M. Weber-Schäfer, ebenda **94**, 145, 1935. — ³⁾ E. F. M. van der Held u. L. S. Ornstein, *Ann. d. Phys.* **85**, 953, 1928. — ⁴⁾ R. Ladenburg u. R. Minkowski, ebenda **87**, 298, 1928.

van der Held zur Bestimmung der Anzahl der freien Natriumatome in der Flamme benutzt wurde, und daß der Fehler dieser Methode auch etwa die Größe hat, die erforderlich ist, um die Resultate der Messungen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Minkowski, Müller und Weber-Schäfer zu bringen.

Zur Bestimmung der Anzahl der freien Natriumatome werden von Ornstein und van der Held Flammen benutzt, welche durch Boraxperlen gefärbt werden, die am unteren Rand der Flamme erhitzt und verdampft werden. Aus dem Gewicht der in der Zeiteinheit verdampften Menge läßt sich, wenn die Flammengeschwindigkeit noch gemessen wird, die Anzahl der Natriumatome in der Volumeneinheit berechnen unter der Annahme, daß aus einer erhitzten Boraxperle Borax verdampft. Daß diese Annahme falsch ist, zeigen die folgenden Versuche. Eine Anzahl Boraxperlen wurden in einer Leuchtgas-Luftflamme so lange erhitzt, bis etwa die Hälfte der Boraxmenge verdampft war. Der Rückstand wurde gelöst und der Gehalt an Natrium und Bor durch Titration bestimmt¹⁾. Für das Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ ergab sich einmal der Wert 0,382, bei einer anderen Probe 0,398. Für den nicht erhitzten Borax ergab sich der chemischen Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ entsprechend der Wert 0,443. Es ist also etwa 10% mehr Natrium verdampft, als der Zusammensetzung entspricht.

Die Auswertung der Messungen erfolgt bei Ornstein und van der Held auf zwei verschiedenen Wegen. Einmal wird unter der Annahme vollständiger Dissoziation aus dem Zusammenhang zwischen Gesamtabsorption in den *D*-Linien und Atomzahl unter Voraussetzung der dispersionstheoretischen Linienform zunächst die Halbweite der Druckverbreiterung in der Flamme bestimmt. Dafür werden Messungen der Gesamtabsorption an Flammen durchgeführt, welche durch Verdampfen von Borax gefärbt werden. Aus dem so gewonnenen Wert der Halbweite wird wieder unter der Annahme, daß die Intensitätsverteilung in der Linie die aus der Dispersionstheorie folgende ist, der theoretisch zu erwartende Zusammenhang zwischen der Atomzahl in der Volumeneinheit und dem Verhältnis der beobachteten Intensität zu der ohne Selbstabsorption theoretisch zu erwartenden Intensität berechnet. Diesem Zusammenhang lassen sich Helligkeitsmessungen an Flammen, die durch Zerstäuben von Salzlösung gefärbt sind, anpassen, wenn man annimmt, daß nur ein Teil der Lösungströpfchen in der Flamme verdampft, und zur Berechnung der ohne Selbstabsorption

¹⁾ Herrn Prof. Remy, der die Analyse im Chemischen Staatsinstitut hat ausführen lassen, sind wir dafür zu Dank verpflichtet.

zu erwartenden Intensität den Wert $0,61 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$ für die Übergangswahrscheinlichkeit zugrunde legt. Berücksichtigt man, daß mehr Natrium verdampft, als der Zusammensetzung des Borax entspricht, so ist ein kleinerer Wert für die Halbweite zu erwarten, als er von Ornstein und van der Held aus den Messungen entnommen wird. Damit ergibt sich dann eine befriedigende Anpassung der Helligkeitsmessungen an den theoretisch erwarteten Verlauf mit einer größeren Korrektur für Nichtverdampfen der Lösungströpfchen und einem größeren Wert der Übergangswahrscheinlichkeit. In der Tat muß jedoch noch die unvollständige Dissoziation der Natriumsalze in der Flamme berücksichtigt werden. Diese könnte die Anzahl der freien Atome wieder auf die angenommenen Werte zurückdrücken, sie kann aber auch zur Folge haben, daß das Mehrverdampfen von Natrium überkompensiert wird. In diesem Falle ergäbe sich eine größere Breite und die Anpassung der Helligkeitsmessungen wäre mit kleinerer Korrektur für Nichtverdampfen und einem kleineren Wert für die Übergangswahrscheinlichkeit möglich. Wir haben durch Nachrechnen für verschiedene Werte der Breite festgestellt, daß die Güte der Anpassung nur sehr wenig von dem Wert der Breite abhängt. Man erhält z. B. noch mit einem dreimal größeren Wert für die Breite als dem von Ornstein und van der Held abgeleiteten eine befriedigende Anpassung der Helligkeitsmessungen an die theoretisch abgeleitete Kurve, wenn man einen etwa um 30% kleineren Wert der Übergangswahrscheinlichkeit annimmt. Es kann also auch nicht etwa aus der Güte der Anpassung geschlossen werden, daß die unvollständige Dissoziation und das Mehrverdampfen sich ausgleichen, und daß die für die Breite und die Übergangswahrscheinlichkeit gefundenen Werte richtig sind. Dafür spricht höchstens, daß der gefundene Wert der Übergangswahrscheinlichkeit mit den Resultaten anderer Messungen übereinstimmt. Die theoretischen Werte für die Übergangswahrscheinlichkeit dürften zu unsicher sein, um aus dem Vergleich mit ihnen Schlüsse ziehen zu können.

Der zweite zur Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit benutzte Weg ist der, aus der emittierten Intensität der mit Boraxperlen gefärbten Flamme und der aus der verdampften Boraxmenge berechneten Atomzahl die Übergangswahrscheinlichkeit zu berechnen. Diese ergibt sich dabei unmittelbar als die Anzahl der pro Zeiteinheit von einem angeregten Atom ausgestrahlten Lichtquanten. Wie vorher ergibt das Mehrverdampfen von Natrium aus der Boraxperle kleinere Werte für die Übergangswahrscheinlichkeit, die unvollständige Dissoziation größere Werte. Wie vorher könnte man aus der Übereinstimmung des von Ornstein und van der Held berechneten Wertes mit anderen Werten auf eine Kompensation beider Effekte

schließen. Nimmt man an, daß wie bei den oben mitgeteilten Versuchen auch bei den Messungen von Ornstein und van der Held im Mittel etwa 10% mehr Natrium verdampft ist, so würde sich für die Bunsenflamme bei 2090° abs. dann ein Dissoziationsgrad von 90% ergeben, der mit den Messungen des Dissoziationsgrades einigermaßen übereinstimmt. Es ist wohl anzunehmen, daß zu Beginn des Verdampfens das Mehrverdampfen von Natrium stärker ist; zum Schluß des Verdampfens muß ja aus der an Natrium verarmten Perle weniger Natrium verdampfen, als der Zusammensetzung von Borax entspricht. Es ist infolgedessen nicht möglich, die Messungen von Ornstein und van der Held zu einer genaueren Bestimmung des Dissoziationsgrades zu benutzen, sie lassen sich aber durchaus als Bestätigung der Auffassung ansehen, daß Natriumsalze in der Flamme nur unvollständig dissoziiert sind.

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut.

Mischkristallbildung und Gitterkonstanten bei Silber-Kupfer-Legierungen.

Von P. Wiest in Stuttgart.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Februar 1935.)

Verlauf der Vegardschen Linie bei gegossenen Einkristallen und rotkristallisierten Vielkristallen. — Übereinstimmung von chemischer Analyse und Gitterkonstanten. — Seigerungserscheinungen in axialer und radialer Richtung. — Gitterkonstanten von angelassenen Proben. — Löslichkeitsunterschiede.

Die röntgenographische Bestimmung der Löslichkeit im festen Zustand eines binären Systems ergibt für die Gitterkonstantenisothermen ein Diagramm nach Fig. 1. Dabei lassen sich zwei Bestimmungsstücke erkennen. Einmal die geneigte Linie, die „Vegardsche Linie“ genannt sei, welche durch die Gitterkonstanten von hoher Temperatur abgeschreckter homogener Legierungen gebildet wird. Damit soll nichts ausgesagt werden über die Gültigkeit des Vegardschen Gesetzes, insbesondere nichts über eine lineare Additivität der Atomradien. Sodann die horizontalen Linien der Gitter-

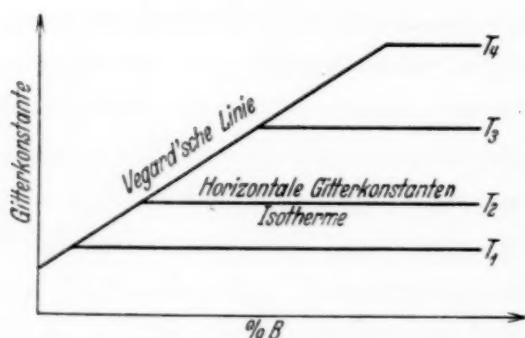


Fig. 1. Verlauf der Gitterkonstanten-Isothermen in Abhängigkeit von der Konzentration und Temperatur.

konstantenisothermen (im weiteren G.-I. genannt), welche durch die Gitterkonstanten der im zweiphasigen Gebiet angelassenen Legierungen gebildet werden. Die Löslichkeitsgrenze im festen Zustand ergibt sich dann aus dem Schnittpunkt der horizontalen G.-I. mit der Vegardschen Linie. In einer früheren Arbeit¹⁾, in welcher über die Löslichkeit von

Silber in Kupfer, untersucht an Ein- und Vielkristallen, berichtet wurde, ergaben sich zwei bemerkenswerte Befunde:

1. Die Vegardsche Linie zeigte für Einkristalle infolge kleinerer Gitterkonstanten bei gleicher Konzentration eine geringere Neigung als die entsprechende Linie für vielkristallines Material.
2. Die horizontalen G.-I. zeigen ebenfalls Verschiedenheiten, und zwar liegen sie für Einkristalle bei größeren Gitterkonstanten als für das vielkristalline Material. Mit steigender Anlaßtemperatur wurde dieser Unterschied geringer und ist oberhalb 700° Anlaßtemperatur verschwunden.

¹⁾ P. Wiest, ZS. f. Phys. **74**, 225, 1932. Im folgenden als I zitiert. —

3. Als Folge dieser Verschiedenheiten ergab sich für den Einkristall eine größere Löslichkeit im festen Zustand als für das rekristallisierte vielkristalline Material.

In einer anderen Arbeit¹⁾ wurde bei Gold-Silber-Legierungen, die ja eine vollkommene Mischkristallreihe bilden, im Gebiet von etwa 60 bis 85 At.-% Au ebenfalls eine andere Vegardsche Linie gefunden als für das vielkristalline rekristallisierte Material. Diejenige des gegossenen Einkristalls lag bei gleicher Konzentration bei den größeren Gitterkonstanten. Als Ursache für die kleinere vielkristalline Gitterkonstante wurden zurückbleibende, durch die Glühbehandlung nicht aufgehobene Verformungseinflüsse angesehen.

Phillips und Brick²⁾ fanden an Cu-Al-Legierungen mit maximal 5 Gew.-% Cu für die Vegardsche Linie und die horizontalen G.-I. bei Einkristallen und bei gleicher Konzentration größere Gitterkonstanten als für vielkristallines rekristallisiertes Material. Von Schmid und Wassermann³⁾ und von Wiest⁴⁾ konnte dieses Ergebnis nicht bestätigt werden. In einer weiteren Arbeit berichteten Schmid und Siebel⁵⁾ über Untersuchungen an Al-Mg und Zn-Mg mit dem gleichen negativen Ergebnis. In der gleichen Arbeit sind auch Versuche an Ag-Cu-Legierungen von 0 bis 9,5 Gew.-% Ag aufgeführt. Hier konnten die Verfasser, im Gegensatz zu Wiest, ebenfalls keinen Unterschied zwischen Gußeinkristall und rekristallisiertem vielkristallinem Material weder in bezug auf die Vegardsche Linie noch für die horizontalen G.-I. finden, wobei das Schwergewicht auf die Bestimmung des Verlaufs der Vegardschen Linie gelegt wurde. Außerdem stellten Schmid-Siebel fest, daß durch die Herstellung des Einkristalls im Vakuum ziemlich viel Silber verdampfen würde, so daß die Einwage nicht als gültige Konzentrationsangabe verwendet werden dürfe. Es war daher notwendig, neue Versuche vorzunehmen, um vor allem die Vegardsche Linie nachzuprüfen.

1. *Untersuchungen über die Lage der Vegardschen Linie.* Wenn eine Verschiedenheit im Silbergehalt zwischen dem Sollwert und dem tatsächlichen Gehalt auftritt, so bedingt dies eine Neigungsänderung der Vegardschen Linie und damit auch eine Änderung der Löslichkeitsangaben. Es wurden daher zunächst Versuche über den Silbergehalt der verwendeten Ein-

¹⁾ P. Wiest, ZS. f. Phys. **81**, 121, 1933. — ²⁾ A. Phillips u. R. M. Brick, Journ. Frankl. Inst. **215**, 57, 1933; Metallwirtsch. **12**, 121, 1933.

— ³⁾ E. Schmid u. G. Wassermann, Metallwirtsch. **11**, 372, 1932. —

⁴⁾ P. Wiest, ZS. f. Phys. **81**, 121, 1933. — ⁵⁾ E. Schmid u. G. Siebel, ebenda **85**, 36, 1933.

kristalle gegenüber der Einwage durchgeführt. Wesentliche Konzentrationsdifferenzen gegenüber den Sollwerten treten nicht auf, wenn die Legierungen z. B. im Tamman-Ofen unter einer Holzkohlendecke erschmolzen werden. Dagegen finden sich bei allen Einkristallen, die wie bei der früheren Untersuchung in I, im Hochfrequenzofen im Vakuum langsam aus der Schmelze gezüchtet wurden, niedrigere Silbergehalte als der Sollwert. Silber verdampft offenbar in geschmolzenem Zustand im Vakuum ziemlich stark. Dazu kommt, daß mit steigendem Silbergehalt die Schmelzdauer eines Einkristalls zunimmt, sie beträgt bei reinem Kupfer etwa 30 Minuten und bei 8 bis 10 Gew.-% Ag etwa 1,5 bis 2 Stunden. Alle Legierungseinkristalle wurden etwa 60 bis 80° über die Liquiduskurve während des Schmelzvorgangs überhitzt.

Die Analysenergebnisse¹⁾ sind nun in Tabelle 1 (Spalten *p*) zusammengestellt. So zeigen die Stäbe 1 und 2 in drei bzw. zwei Abschnitten, bei denen über den ganzen Querschnitt analysiert wurde, eine geringfügige

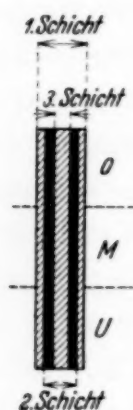


Fig. 2. Schichtweise Zerlegung der Einkristalle in radialer und axialer Richtung.

Änderung des Silbergehalts längs der Stabachse. Gleichzeitig treten aber bei Stab 2, dessen Einkristalle vor dem Analysieren verformt wurden, starke Gitterkonstantenänderungen auf (Spalte *a*). Dadurch drängte sich die Frage auf, ob das Stabinnere einen viel höheren Silbergehalt aufweist als die Randzone. Stab 3 zeigt das Ergebnis einer solchen schichtweisen Untersuchung nach innen. Der Silbergehalt dieses Einkristalls mit 4 mm Durchmesser nimmt von 4,7% Ag auf 6,1% Ag nach innen zu. Die weiteren Versuche wurden daher so vorgenommen, daß ein Einkristallstab

von etwa 15 bis 20 mm Länge in drei Bezirke *U*, *M*, *O* (Fig. 2) und je nach dem Durchmesser in zwei bzw. drei Schichten von außen nach innen durch Abdrehen zerlegt wurde (Stäbe 4, 5, 7, 8, 9). Bei allen Versuchen ergibt sich nun eine Erniedrigung des Sollwertes durch das Herstellen von Einkristallen im Vakuum. Dieses Verdampfen ist aber nicht bei allen gleichartig hergestellten Einkristallen gleich groß. Außerdem besteht eine nicht immer gleichsinnige Änderung der Konzentration längs der Stabachse, sowie eine Zunahme des Silbergehalts nach innen zu.

¹⁾ Für die Ausführung des einen Teils der Analysen habe ich Herrn Dr. Schiedt zu danken. Die chemische Analyse erfolgte durch elektrolytische Abscheidung des Silbers und sodann des Kupfers als Kontrolle. Für den zweiten Teil bin ich Herrn Dr. Fröhlich vom Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Stuttgart, zu Dank verpflichtet. Er bestimmte das Silber durch Ausfällen als Silberchlorid.

Auffallend ist, daß trotz der langsamen Abkühlungszeiten bei der Er-schmelzung der Einkristalle und durch das nachfolgende langdauernde Homogenisieren von 72 Stunden bei 780° kein besserer Konzentrationsausgleich stattfindet. Offenbar neigen die Silber-Kupfer-Legierungen mit hohem Kupfergehalt sehr stark zum Seigern, wie es von Sachs¹⁾ auch schon für die gleichen Legierungen mit hohem Silbergehalt beobachtet wurde. Ein systematischer Unterschied im Silbergehalt von Proben, die entweder im evakuierten und abgeschmolzenen Quarzrohr oder frei im Vakuumrohr des Glühofens getempert wurden, konnte nicht festgestellt werden. Bei 780° findet auch im Vakuum (0,5 bis 1 mm Hg) ein merkbares Verdampfen von Silber nicht statt.

Die Messung der Gitterkonstanten wurde in einer Kamera für Präzisionsmessungen wie in I durchgeführt. Vor jeder Analyse wurde die Gitterkonstante gemessen. Eine besondere Schwierigkeit und Fehlerquelle besteht darin, daß die chemische Analyse den mittleren Silbergehalt des Volumens der ganzen Probe oder größerer Teile derselben ergibt, während die Gitterkonstantenmessung nur einen kleinen Oberflächenbereich erfaßt. Infolge der Unterteilung der Querschnitte in $U_{1,2,3}$, $M_{1,2,3}$... werden die Volumenteile für die Analysen mehr den durch die Röntgenstrahlen erfaßten Bereichen angenähert. Dennoch ist, wenn jeder analysierte Bereich bzw. der erhaltene Silbergehalt und die zugehörige Gitterkonstante mit den anderen Versuchen verglichen werden, die gegenseitige Übereinstimmung nicht immer gut. Aus solchen Gründen wurde bei Stab 7, 8 und 9, um die in der Einleitung gestellte Frage der verschiedenen Gitterkonstanten von Ein- und Vielkristallen zu lösen, wie folgt vorgegangen:

Zunächst werden die Gitterkonstanten an der Oberfläche von U_1 , M_1 , O_1 im einkristallinen Zustand gemessen (Fig. 3). Im weiteren werden O_1 und U_1 abgedreht und abgeätzt und vom Kern wieder die Gitterkonstante U_2 und O_2 im einkristallinen Zustand gemessen. Auf diese Weise wird der Gitterkonstantenverlauf für den Einkristall entlang der Oberfläche erhalten, ebenso im Innern. Das noch nicht weiter behandelte Stück M wird nun verformt, 3 Stunden bei 780° im Vakuum getempert und in Wasser von Zimmertemperatur abgeschreckt. Sodann wird die Gitterkonstante M_1 im verformten Zustand und nach Abdrehen und Abätzen von M_2 im verformten Zustand gemessen. Wenn nun kein Unterschied in den Gitterkonstanten des ein- und vielkristallinen Materials besteht, so müssen sich die vielkristallinen Gitterkonstanten von M in den Verlauf

¹⁾ N. Ageew u. G. Sachs, ZS. f. Phys. 63, 293, 1930.

von $O \rightarrow U$ innerhalb des Meßfehlers einfügen. Etwaige stärkere Verschiedenheiten im Silbergehalt und dadurch in der Gitterkonstante ergeben sich dann bei der Analyse, deren Ergebnisse ebenfalls in Fig. 3 eingezeichnet worden sind. Dabei ist das Verhältnis von Gitterkonstante und Silbergehalt so aufgetragen, daß als Anschlußwert der Silbergehalt von 5 Gew.-% gleich einer Gitterkonstante von 3,6261 Å gesetzt wird.

Wie nun Fig. 3 zeigt, fügen sich bei Stab 8 (und Stab 9, siehe Tabelle 1) alle Ergebnisse innerhalb des Meßfehlers in einen gleichmäßigen Verlauf der Gitterkonstante des ein- und vielkristallinen Materials ein. Bei diesem Stab besteht sicher kein Unterschied in den Gitterkonstanten der beiden Materialarten. Eine Ausnahme macht davon zunächst Stab 7. Hier fallen

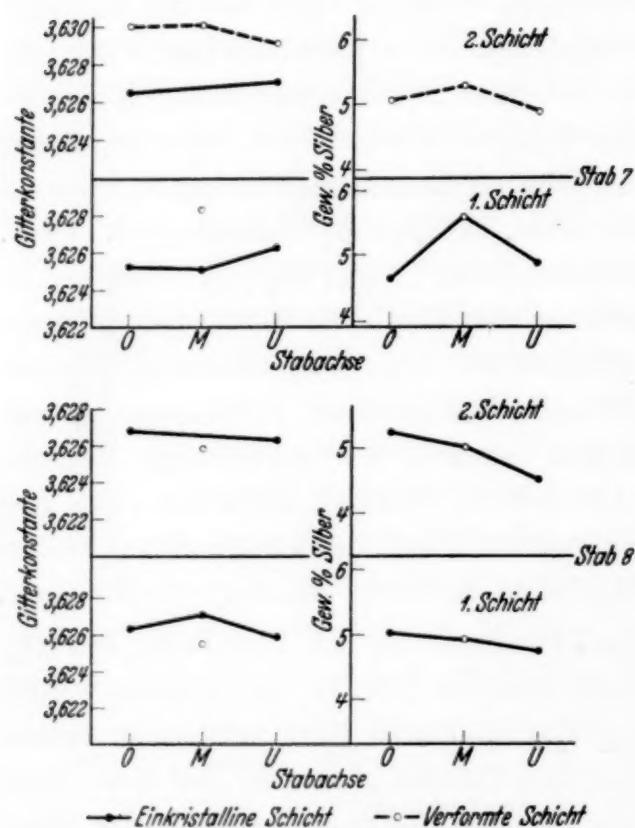


Fig. 3. Gitterkonstanten in axialer und radialer Richtung im verformten und unverformten Zustand.

die Werte von M im verformten Zustand sehr stark über die einkristallinen Werte $U \rightarrow O$ heraus. Ebenfalls fallen die Werte von O_2 und U_2 im verformten Zustand über die Werte O_2 und U_2 im einkristallinen Zustand hinaus. Eine Betrachtung der Analyseergebnisse zeigt, daß gerade in der Mitte M eine sehr starke Silberzunahme gegenüber O und U auftritt, die genügt, um die Erhöhung der Gitterkonstante bei M zu erklären. Offenbar treten überhaupt bei diesem Stab sehr starke Steigerungen auf, durch welche dann auch die Erhöhung von O_2 und U_2 im verformten Zu-

stand zu erklären wäre. Das Analyseergebnis von O_2 und U_2 wird durch das Verformen in keiner Weise verändert, da ja zur chemischen Analyse der ganze Kern von O_2 und U_2 verwendet wird.

Ein ähnliches Bild zeigen auch die Ergebnisse der Untersuchungen an Proben, die uns von Herrn Schmid freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurden. Neben zwei Proben, die keinerlei Unterschiede aufweisen,

Tabelle I. Gitterkonstanten und Analyseergebnisse der verschiedenen Proben.

Stab Nr.	Ag- Gehalt Soll- wert	U_1		U_2		U_3		M_1		M_2		M_3		O_1		O_2		O_3	
		a	p	a	p	a	p	a	p	a	p	a	p	a	p	a	p	a	p
1	6		4,98	$U_1 + U_2 + U_3$				$5,03 = M_1 + M_2 + M_3$				$5,16 = O_1 + O_2 + O_3$							
2	6	3,6217 3,6240	5,4	$U_1 + U_2 + U_3$				3,6217 3,6240	5,55	$M_1 + M_2 + M_3$				3,6258 3,6254	5,0 4,7	3,6260 3,6252	5,2 4,6	3,6264 3,6249	5,9 4,8
3	6							3,6217	4,7	3,6258	4,7	3,6288	6,1						
4	6	3,6276	5,75	3,6280	5,90	3,6280	6,7							3,6258	5,0				
5	6	3,6254	4,65	3,6247	5,05	3,6251	5,0							3,6254	4,7				
6	8	3,6339	6,7											3,6328	6,7				
7	6	3,6264	4,93	3,6270 3,6290	4,90			3,6250 3,6282	5,71	3,6303	5,27			3,6252	4,64	3,6265 3,6300	5,08		
8	6	3,6258	4,69	3,6261	4,50			3,6270 3,6254	4,99	3,6258	5,02			3,6263	5,08	3,6268	5,35		
9	6	3,5256		3,6276				3,6260 3,6265		3,6270						3,6269			

a = Gitterkonstante. p = Silbergehalt in Gew.-%, nach Analyse.

Die stark umrandeten Zahlenwerte sind von verformten Schichten.

zeigte eine Probe mit 5,0 Gew.-% Ag nach Schmid eine Gitterkonstante von 3,6270 Å. Die eigene Bestimmung ergab 3,6241 Å, eine zweite Aufnahme 3,6250 Å und oberflächliches Abätzen und Abdrehen wiederum 3,6241 Å. Ein Teil dieses Einkristalls wurde verformt und 3 Stunden bei 780° im Vakuum gegläht, sodann erhöhte sich die Gitterkonstante auf 3,6261 Å. Eine Kontrollanalyse ergab für diese Probe, bei Verwendung des ganzen Querschnittes, einen Silbergehalt von 4,95 % Ag, also befriedigende Übereinstimmung. Da bei der Mehrzahl der untersuchten Proben kein Unterschied zwischen Einkristall und Vielkristall gefunden werden konnte, so ist als sicher anzunehmen, daß der normale stabile Zustand keinen Unterschied im Verlauf der Vegardschen Linie für gegossenes einkristallines und rekristallisiertes vielkristallines Material aufweist, gegenüber dem früher erhaltenen Befund.

2. *Lage der horizontalen Gitterkonstantenisothermen.* In Arbeit I wurden außer der bisher behandelten Beobachtung noch Gitterkonstantenunterschiede in den horizontalen G.-I. bei angelassenen ein- und vielkristallinen Proben festgestellt. Diese Beobachtung ist unabhängig vom Silbergehalt und konnte durch eine Nachprüfung wieder aufs neue bestätigt werden. So zeigte z. B. eine Probe mit 6 % Ag Sollwert bei 400° Anlaßtemperatur folgende Ergebnisse:

	Gitterkonstanten	
	Neue Bestimmung	In Arbeit I
Einkristall	3,6124	3,6128
Vielkristall	3,6104	3,6102

Da nun für die Bestimmung der Löslichkeit der Schnittpunkt von Vegardscher Linie und horizontaler G.-I. maßgebend ist, so hat dieser Unterschied in den Gitterkonstanten zwischen gegossenem Einkristall und rekristallisiertem, vielkristallinem Material auch bei gleichem Verlauf der Vegardschen Linie eine Verschiedenheit in der Löslichkeit von Einkristall und Vielkristall zur Folge. Die Unterschiede sind allerdings geringer als die früher in I angegebenen. So ist z. B. bei 400° die Löslichkeit im Einkristall um etwa 0,8 Gew.-% Ag und bei 600° um 0,6 Gew.-% Ag größer als im rekristallisierten vielkristallinen Material. Die naheliegende Erklärung, daß infolge nicht ausreichender Glühdauer kein Endgleichgewicht erreicht sei, wird dadurch widerlegt, daß schon in Arbeit I (siehe Fig. 9 derselben) die Gitterkonstante bei 72 Stunden Anlaßdauer bei einer Anlaßtemperatur von 400° ihren Endwert erreichte und diesen Wert auch bei 190 Stunden Anlaßdauer nicht änderte.

Zusammenfassung.

1. Unter gleichzeitiger chemisch-analytischer Kontrolle des Silbergehalts werden die früheren Bestimmungen der Gitterkonstantenisothermen (G.-I.) an einer Kupfer-Silber-Legierung mit 6 Gew.-% Ag Sollwert wiederholt.

2. Der geneigte, im homogenen Mischkristallgebiet verlaufende Teil der G.-I. zeigt, im Gegensatz zu dem früheren Befund, keinen Unterschied für gegossene Einkristalle und rekristallisiertes, vielkristallines Material.

3. Der horizontale Teil der G.-I. liegt bei den Einkristallen bei etwas größeren Werten der Gitterkonstante als bei rekristallisiertem, vielkristallinem Material. Demgemäß ergibt sich mit fallender Temperatur ein zunehmender Unterschied in der Löslichkeit. So ist die Löslichkeit beim Einkristall z. B. bei 600° um 0,6% Ag und bei 400° um 0,8 Gew.-% Ag größer als im vielkristallinen Material.

Herrn Prof. Glocker habe ich für sein Interesse und seine Förderung dieser Untersuchung zu danken. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für Überlassung von Apparaten und für sonstige Unterstützung.

Stuttgart, Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule.

Präzisionsaufnahmen nach dem Verfahren von Debye und Scherrer.

Von M. Straumanis und O. Mellis in Riga.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Februar 1935.)

Es wird untersucht, wie genau sich die Glanzwinkel und Gitterkonstanten von Pulverpräparaten mit einer gewöhnlichen Debye-Scherrer-Kamera vom Durchmesser von 57,4 mm bestimmen lassen. Die Linienverschiebung und andere Fehlerquellen werden durch besondere Maßnahmen auf rein experimentellem Wege unter geringstem Aufwand an Rechenarbeit auf ein Minimum herabgedrückt. Es ergab sich, daß mit der erwähnten Kamera sich fast ebenso genaue Resultate erzielen lassen wie mit Hilfe der besten Präzisionsmethoden.

Die Bestimmung der genauen Glanzwinkel und Gitterkonstanten eines kristallinen Stoffes aus der entsprechenden Debye-Scherrer-Aufnahme ist mit einer Reihe von zufälligen und systematischen Fehlern verbunden. Eine ganze Menge von Verfahren sind entwickelt worden, um diesen Fehlern zu entgehen oder diese zu erfassen, um dadurch zu den möglichst genauen Werten der Gitterkonstanten zu gelangen. Diese Verfahren zur Bestimmung und Verminderung der Fehler können in zwei Gruppen eingeteilt werden: zur ersten gehören solche, die die Eliminierung der Fehler auf mehr rechnerischem oder graphischem Wege erzielen, z. B. die Verfahren von Hadding¹⁾, van Arkel²⁾, Kettmann³⁾, Sachs und Weerts⁴⁾, Lihl⁵⁾, Wever⁶⁾ u. a.; zur zweiten solche, die auf experimentellem Wege die auftretenden Abweichungen möglichst zu vermindern suchen. Es gehören hierzu die Verfahren von Davey⁷⁾ (großer Kameradurchmesser), Dehlinger⁸⁾ (große Glanzwinkel), Küstner⁹⁾ (Fadenmethode), Davey, Ott (Eichsubstanz)¹⁰⁾, Bradley und Jay (Eichmarken)¹¹⁾ u. a.

In vorliegender Untersuchung ist versucht worden, auf experimentellem Wege aus Debye-Scherrer-Aufnahmen durch systematische Unterdrückung der Fehlerquellen zu möglichst genauen Werten der Glanzwinkel und Gitter-

¹⁾ A. Hadding, Centralbl. f. Min. 1921, S. 631. — ²⁾ A. E. van Arkel, ZS. f. Krist. **67**, 235, 1928. — ³⁾ G. Kettmann, ZS. f. Phys. **53**, 198, 1929. — ⁴⁾ G. Sachs u. J. Weerts, ebenda **60**, 481, 1930; auch J. Weerts, ZS. f. Metallkde. **24**, 138, 1932. — ⁵⁾ F. Lihl, ZS. f. Krist. **83**, 193, 1932; auch N. H. Kolkmeijer u. A. Moesveld, Phys. ZS. **33**, 256, 1932. — ⁶⁾ F. Wever u. H. Möller, Mitt. d. Kaiser Wilhelm-Instituts f. Eisenforschung, Abh. 224, 1933. — ⁷⁾ W. Davey, Phys. Rev. **21**, 143, 1923. — ⁸⁾ U. Dehlinger, ZS. f. Krist. **65**, 162, 1927. — ⁹⁾ H. Küstner, Phys. ZS. **23**, 257, 1922. — ¹⁰⁾ H. Ott, ZS. f. Krist. **63**, 222, 1926. — ¹¹⁾ A. J. Bradley u. A. H. Jay, Proc. Phys. Soc. **44**, 563, 1932.

konstanten zu gelangen. Zugleich wurde festgestellt, wie gut genau hergestellte und justierte Kameras vom Durchmesser 57,4 mm arbeiten.

1. *Herstellung und Zentrierung der Stäbchenpräparate.* Die aus einer Debye-Scherrer-Aufnahme direkt bestimmten Glanzwinkel weichen von den tatsächlichen um so mehr ab, je größer der Durchmesser des Präparats ist. Um deshalb rein experimentell, ohne Einführung von Stäbchen- und Absorptionskorrekturen zu möglichst genauen Glanzwinkeln zu gelangen, bleibt

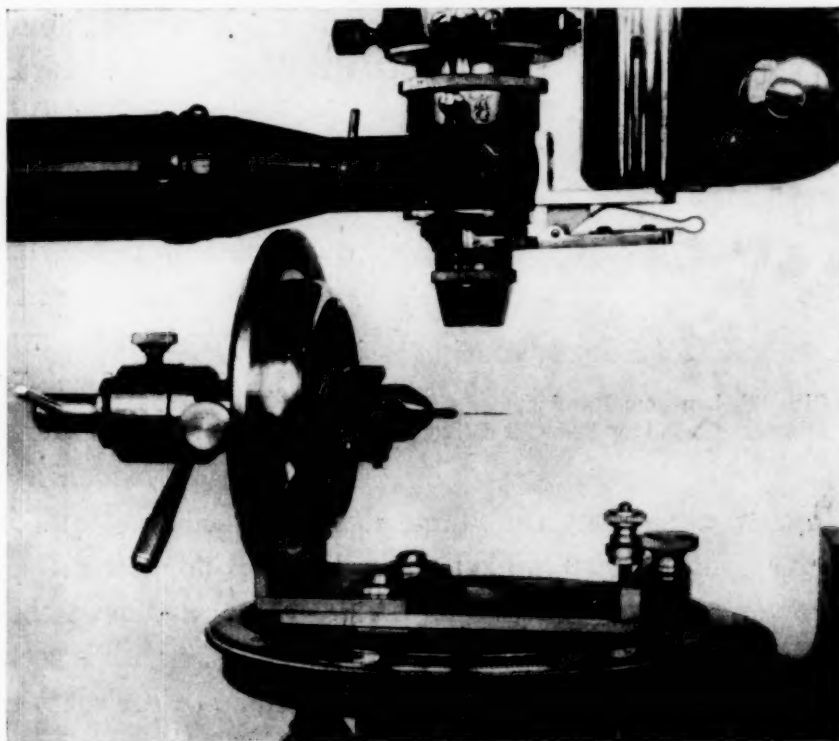


Fig. 1. Einrichtung zur Zentrierung von Debye-Scherrer-Präparaten, oder einzelner Kriställchen. Mikroskop mit Vertikalilluminator von C. Reichert, Wien.

nur ein Weg übrig: Verminderung des Durchmessers des Präparats. Da die Untersuchung in gewöhnlichen Kameras durchgeführt werden sollte (Bauart H. Seemann, Freiburg i. Br.), so kam die Fadenmethode von Küstner¹⁾ nicht in Betracht, weil dazu besondere Aufnahmegерäte nötig sind. Es blieb deshalb nur die Anwendung eines mit dem entsprechenden Pulver bedeckten dünnen Glasstäbchens übrig²⁾.

Um das Glasstäbchen für den Röntgenstrahl möglichst durchlässig zu machen, wurde es aus Lindemann-Glas³⁾ im Durchmesser von 0,05 bis

¹⁾ H. Küstner, Phys. ZS. **23**, 257, 1922. — ²⁾ Auf diese Möglichkeit haben schon H. Möller und A. Reis hingewiesen, ZS. f. phys. Chem. (B) **2**, 338, 1929. — ³⁾ Nach A. Schleede u. M. Wellmann, ZS. f. Krist. **83**, 148, 1932.

0,2 mm hergestellt. Dann wurde es auf einen Objektträger, der sich schon im Deckel der Kamera befand, gekittet und zentriert. Die Zentrierung erfolgte in einem besonderen Gestell (Fig. 1) auf dem Objektisch eines Reichert-Mikroskops. Die Zentriereinrichtung, aus Kugelgelenk und Schlittenverschiebung bestehend, befand sich auf dem Objektträger selbst (Fig. 1). Das nur um seine Achse sich drehende Glasstäbchen wurde dann mit einem nicht trocknenden und nicht kristallisierenden Leim¹⁾ in dünner Schicht bedeckt und daran das Präparat, das sich auf einem Papier befand, leicht gedrückt. Das Pulver muß möglichst feinkörnig sein²⁾. Nach einiger Übung lassen sich in kurzer Zeit auf diese Weise Präparate



Fig. 2. Glasstäbchen vom Durchmesser 0,08 mm mit reinstem Cu-Pulver bedeckt, 18 fach.

herstellen (Fig. 2), die sehr scharfe Linien liefern. In der Fig. 3 sind zwei Ag-Aufnahmen abgebildet: die eine wurde vom Stäbchenpräparat, die zweite mit Hilfe eines Mark-Röhrchens (Durchmesser 0,4 mm) hergestellt. Man sieht deutlich,

daß die Linien der ersten Aufnahme durchweg schärfer sind, besonders aber die der großen Glanzwinkel. Als ein Maß der Schärfe einer Aufnahme kann man die Aufspaltung in α_1 - und α_2 -Linien betrachten. Auf den NaCl-Diagrammen konnte diese Aufspaltung über sechs Linien (006, 026, 226, 444, 551 und 046) verfolgt werden. Gearbeitet wurde gewöhnlich mit einer Rundblende im Durchmesser von 1 mm und einer Länge von $5\frac{1}{2}$ cm. Bei kleineren Durchmessern werden die Aufnahmen bekanntlich noch schärfer, die Expositionszeiten steigen aber stark an. Diese letzteren lassen sich nach Nähring³⁾ durch Anwendung von Blenden mit polierter Innenwand mehrfach abkürzen. Die Belichtungszeit kann weiter durch intensivere Strahlung herabgedrückt werden, indem man das Anodenmaterial der Röhre bis zum Schmelzen belastet⁴⁾. Da kleine Brennflecke sich besser kühlen lassen als große, so wurden nur solche von etwa 2 mm² verwandt (beobachtet durch eine Lochkamera). Eine so große Kupferfläche hält etwa 7 bis 8 mA (40 kV) aus, ohne merklich zu verdampfen.

¹⁾ Z. B. Baumleim „Höchst“. — ²⁾ Es wurde immer durch ein Sieb mit 10000 Maschen/cm² gesiebt. — ³⁾ E. Nähring, ZS. f. techn. Phys. **15**, 151, 1934: Abkürzung der Belichtungszeit von Röntgenaufnahmen. — ⁴⁾ In den Seemann-Elektronenröhren neuester Konstruktion kann die Anode nach jeder Aufnahme um ein Stückchen gedreht werden, wodurch immer eine unverletzte Stelle der Anode zur Verfügung steht.

Der Deckel der Kamera wurde dann mit dem genau zentrierten Präparat auf die Kamera selbst gesetzt. Leider besitzen die Debye-Scherrer-Kameras meistens keine Einrichtungen, um sich zu überzeugen, ob das Präparat sich auch tatsächlich in der Mitte der Kamera befindet¹⁾. Der Deckel unserer Kamera wurde deshalb so umgebaut, daß er sich *zusammen* mit dem Präparat auf der Kamera drehen ließ. Befindet sich das Präparat genau im Zentrum, so verläßt es seine Stelle, durch die Blende beobachtet,

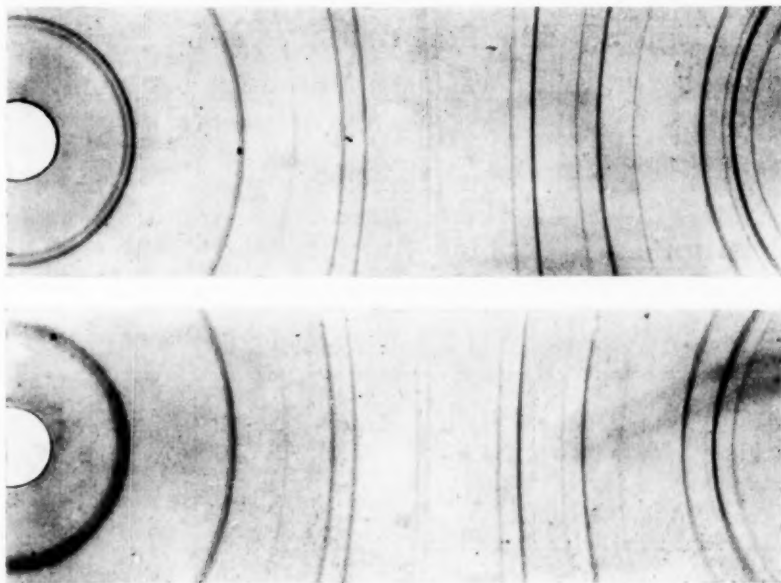


Fig. 3. Ag-Pulveraufnahmen.

Oben: Stäbchenpräparat. Unten: Mark-Röhrchen 0,4 mm.
Cu-Strahlung, 6 mA, 40 kV, 4 Stunden, Blende 0,5 mm.

nicht²⁾. Im entgegengesetzten Falle aber wird dieses mit Hilfe der Zentrierschrauben, die sich *auf dem Deckel* der Kamera befinden, erreicht. Nach erfolgter Einstellung werden zweckmäßig die Schrauben arretiert, und die Kamera ist ein für allemal für genaue Aufnahmen bereitgestellt. Diese können nacheinander erfolgen, es brauchen nur die Objektträger mit den zentrierten Präparaten im Deckel der Kamera ausgewechselt zu werden.

2. *Bestimmung des effektiven Filmdurchmessers.* Die Auswertung der Aufnahmen zeigte, daß diese keinerlei Stäbchenkorrekturen bedürfen, jedoch die Linienlagen durch die ungenaue Kenntnis des Kameradurchmessers und die Längenänderungen des Films nach dem Entwickeln gefälscht werden. Die Ungenauigkeiten, die durch die letzteren Umstände entstehen, wurden durch Aufnahmen auf zwei Filmen (nacheinander) eliminiert. Und zwar

¹⁾ Gewöhnlich werden solche Kameras mit einer Normalsubstanz geeicht.

— ²⁾ In den Seemann-Kameras kann die Zentrierung auch vorher in besonderen mit Schlitz versehenen Ringen erfolgen. Diese Ringe müssen aber dann sehr genau hergestellt und angepaßt sein.

wurde die erste Aufnahme auf einem Film, der in gewöhnlicher Weise in die Kamera eingespannt wird, durchgeführt; die folgende aber auf solch einem, bei dem der eintretende Strahl durch die Mitte des Filmes geht (nach van Arkel)¹⁾. Die Filme wurden durch besondere federnde Ringe fest an die Kamerawand gedrückt. Mißt man jetzt den Abstand zwischen zwei zusammengehörigen Linien auf dem einen Film und zählt dazu den derselben Linien auf dem zweiten Film, so hat man den Umfang des Filmes, woraus sich der effektive *Filmdurchmesser* mit großer Genauigkeit berechnen läßt. Zweckmäßig wird dazu nicht eine Linie allein gewählt, sondern alle deutlich vermeßbaren, und daraus der Mittelwert bestimmt. Ein Beispiel findet man in der Tabelle 1.

Tabelle 1. Aufnahme von Cu (durch Reduktion von CuO erhalten) auf zwei verschieden eingespannten Filmen zur Bestimmung des effektiven Filmumfanges (oder -Durchmessers). Cu-Strahlung, 6 mA, 40 kV, 2 Stunden.

Index	111 β	111 α	002 β	002 α	022 β	022 α	113 β usw.
Film I { links . .	19,55	21,75	22,75	25,40	33,2	37,30	40,00
rechts . .	19,70	21,90	22,90	25,50	33,3	37,45	40,10
Film II { links . .	70,90	68,80	67,80	65,10	57,3	53,20	50,55
rechts . .	70,95	68,75	67,80	65,15	57,3	53,20	50,55
Filmumfang	181,10	181,20	181,25	181,15	181,1	181,15	181,10

Mittelwert aus allen Linien: 181,12 mm oder 1 mm auf dem trockenen Film = 1,9876⁰.

3. *Berechnung der Glanzwinkel.* Es lassen sich sofort die Glanzwinkel in Grad berechnen, indem man einfach von den Mittelwerten in mm eine kleine Korrektur abzieht²⁾. In der Tabelle 2 sind die korrigierten und die berechneten Glanzwinkel von Cu angeführt.

Tabelle 2. Gefundene und berechnete θ aus zwei Filmen für Cu. Auswertungsbeispiel.

Index	111 β	111 α	002 β	002 α	022 β	022 α	113 β usw.
θ aus Film I . . .	19,63	21,82	22,82	25,45	33,25	37,37	40,05
θ aus Film II . . .	19,64	21,79	22,76	25,44	32,26	37,36	40,01
Mittelwert	19,63	21,81	22,79	25,44	33,25	37,37	40,03
Korrektur	- 0,12	0,13	0,14	0,16	0,21	0,23	0,25
θ in Grad korrigiert	19,51	21,68	22,65	25,28	33,04	37,14	39,78
θ berechnet ³⁾ . .	19,47	21,68	22,64	25,25	32,99	37,10	39,67
Δ in Grad	- 0,04	\pm 0,00	- 0,01	- 0,03	- 0,05	- 0,04	- 0,11

¹⁾ In den Seemann-Kameras ist eine solche zweifache Einspannung des Filmes möglich. — ²⁾ Das erfolgt am besten mit Hilfe des Rechenschiebers. Z. B. ist θ für 111 β = 19,63⁰ - 19,63 (1 - 1,9876/2) = 19,51⁰ (aus Film I); θ 111 β = (90,56 - 70,92) - 19,64 · 0,0062 = 19,52⁰ (aus Film II). — ³⁾ Unter Zugrundelegung des Wertes a = 3,6080 Å.

Tabelle 3. Aufnahme 127 und 128. NaCl (Kahlbaum). Cu-Strahlung, 6 mA, 40 kV, je 4 Stunden, Zimmertemperatur. Die berechneten Glanzwinkel — unter Zugrundelegung des Wertes $a = 5,6260 \text{ \AA}$. Durchmesser des Präparats 0,25 mm.

Nr.	Intensität	hkl	$\vartheta_{\text{ber.}}$	$\vartheta_{\text{gef.}}$	Δ	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{gef.}}$	Δ	α
1	mittel	111 α	13,706	13,705	+ 0,001	0,056 14	0,056 13	+ 0,000 01	5,6265
2	mittel	002 β	14,296	14,295	+ 0,001	0,060 98	0,060 97	+ 0,000 01	5,6265
3	sehr stark	002 α	15,879	15,880	— 0,001	0,074 86	0,074 87	— 0,000 01	5,6256
4	mittel	022 β	20,440	20,440	0,000	0,121 96	0,121 96	0,000 00	5,6261
5	sehr stark	022 α	22,763	22,745	+ 0,018	0,149 72	0,149 45	+ 0,000 27	5,6302
6	schwach	222 β	25,323	25,365	— 0,042	0,182 94	0,183 51	— 0,000 57	5,6173
7	schwach	113 α	26,982	27,025	— 0,043	0,205 85	0,206 45	— 0,000 60	5,6179
8	stark	222 α	28,287	28,29	— 0,003	0,224 57	0,224 62	— 0,000 05	5,6255
9	sehr schwach	004 β	29,60	29,62	— 0,02	0,243 9	0,244 3	— 0,000 4	5,6219
10	mittel	004 α	33,18	33,17	+ 0,01	0,299 4	0,299 3	+ 0,000 1	5,6268
11	schwach	024 β	33,52	33,56	— 0,04	0,304 9	0,305 6	— 0,000 7	5,6195
12	stark	024 α	37,72	37,73	— 0,01	0,374 3	0,374 5	— 0,000 2	5,6247
13	mittel	224 α	42,08	42,11	— 0,03	0,449 1	0,449 7	— 0,000 6	5,6228
14	schwach	044 α	50,70	50,70	0,00	0,598 9	0,598 9	+ 0,000 1	5,6262
15	mittel	006 α_1	55,07	55,04	+ 0,03	0,672 1	0,671 7	+ 0,000 4	5,6276
16	mittel	026 α_1	59,79	59,75	+ 0,04	0,746 8	0,746 2	+ 0,000 6	5,6280
17	mittel	226 α_1	65,00	65,00	0,00	0,821 4	0,821 4	0,000 0	5,6260
18	schwach	226 α_2	65,31	65,28	+ 0,03	0,825 5	0,825 2	+ 0,000 3	5,6271
19	sehr schwach	444 α_1	71,20	71,12	+ 0,08	0,896 1	0,895 3	+ 0,000 8	5,6286
20	sehr schwach	444 α_2	71,62	71,57	+ 0,05	0,900 5	0,900 0	+ 0,000 5	5,6276
21	sehr schwach	551 α_1	77,36	77,20	+ 0,16	0,952 1	0,950 9	+ 0,001 2	5,6295
22	sehr schwach	551 α_2	78,00	77,87	+ 0,13	0,956 8	0,955 8	+ 0,001 0	5,6289
23	mittel	046 α_1	80,16	79,97	+ 0,19	0,970 8	0,969 7	+ 0,001 1	5,6292
24	schwach	046 α_2	81,01	80,82	+ 0,19	0,975 6	0,974 5	+ 0,001 1	5,6290
Mittelwert aus allen Linien									5,6258
Mittelwert aus 10 — 21									5,6259 \pm 0,0007

Für eine genaue Auswertung ist es immer besser, die Aufnahmen auf zwei Filmen unter gleichen Umständen anzustellen. Für weniger genaue genügt dagegen unter Benutzung der schon früher bestimmten Korrekturen ein Film.

Die Ausmessung der Filme erfolgte mittels einer durchsichtigen Glasskala (in 0,5 mm eingeteilt)¹⁾ und Lupenablesung. Wie groß bei der richtigen Ausführung der Methode die Abweichungen der gefundenen von den berechneten Glanzwinkeln sind, ist in der Tabelle 3 am Beispiel des NaCl gezeigt²⁾. Man findet auch dort zum Vergleich die berechneten und gefundenen \sin^2 -Werte angeführt. Wie ersichtlich, lassen sich die Glanzwinkel (mit Ausnahme der letzten beim NaCl) sehr genau messen; es können dabei ebensogut auch die β -Linien verwandt werden.

4. *Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten.* Die Gitterkonstanten der untersuchten Stoffe lassen sich unter gewissen Bedingungen aus den experimentell gefundenen Glanzwinkeln berechnen. In der Fig. 4 findet man den

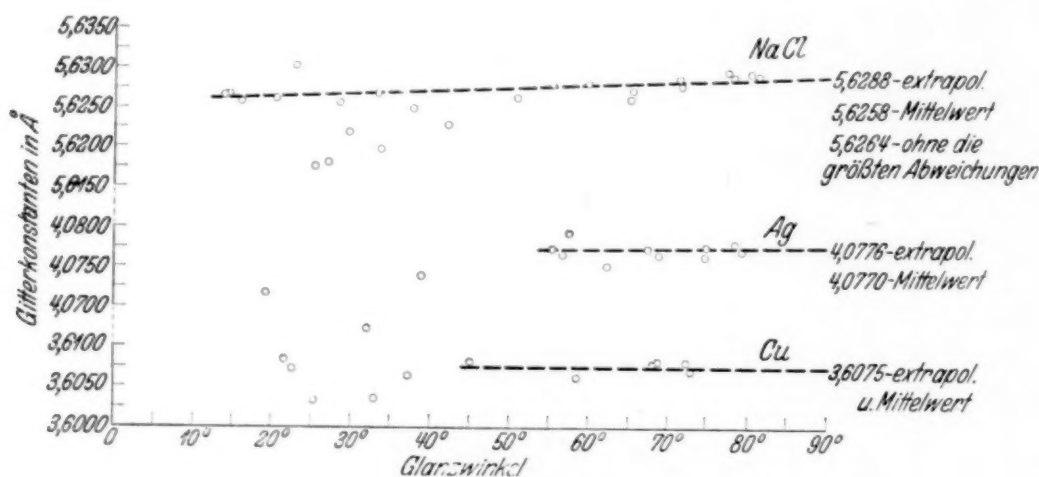


Fig. 4. Gitterkonstanten des NaCl, Ag und Cu.

Gang der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von den Glanzwinkeln für die Stoffe NaCl, Ag und Cu graphisch dargestellt. Die Konstanten streuen bei kleinen, nähern sich aber bei größeren Winkeln einer bestimmten Größe, trotzdem die Schwankungen der Glanzwinkel durchweg dieselben sind. Die Ursache dieser Erscheinung liegt bekanntlich in der Eigenschaft der \sin -Funktion: während Abweichungen der Glanzwinkel vom berechneten Wert

¹⁾ Die Glasskala wurde mit einem Zeiss-Komparator geprüft. In diesem Zusammenhang danken wir ergebenst Herrn Prof. Dr. A. Petrikaln. —
²⁾ Zwar gehört diese Aufnahme zu den besten; die übrigen unterscheiden sich von dieser nur dadurch, daß einzelne stärkere Abweichungen auftreten. Der Mittelwert der Gitterkonstanten liegt auch bei diesen innerhalb der Fehlergrenze.

starke Schwankungen der Gitterkonstanten bei kleinen Winkeln hervorrufen, sind dieselben Abweichungen bei größeren Winkeln an den Konstanten kaum zu bemerken. Es ist deshalb auch hier, gleich den Methoden von van Arkel und von Kettmann, sicherer, die letzten Interferenzlinien zur Bestimmung der Gitterkonstanten zu verwenden. Zweckmäßig verfährt man so, daß man jede Linie von etwa 35° an zur Berechnung der Gitterkonstante benutzt und dann das Mittel von denjenigen Werten bestimmt, von wo an die Konstanten die geringsten Schwankungen aufweisen. So wurden beim NaCl alle Linien (s. Tabelle 3), beim Silber die mit 55° und beim Kupfer die mit 45° beginnend zur Berechnung der Gitterkonstante verwandt. Man gelangt so zu Werten, die sehr nahe den nach den besten Präzisionsmethoden bestimmten liegen. Auf diese Weise wurde für NaCl $a = 5,6258$, für Ag $a = 4,0770$ und für Cu $a = 3,6075 \text{ \AA}$ gefunden (die besten Werte nach anderen Methoden sind: 5,626, 4,0776 und 3,6080). Der mittlere quadratische Fehler der Mittelwerte schwankte je nach Güte der Aufnahme zwischen $\pm 0,0003$ und $0,0008 \text{ \AA}$.

5. Folgerungen. Das beschriebene Verfahren erlaubt die Gitterkonstanten verschiedener Stoffe auf rein experimentellem Wege mit einer kleinen Kamera unter geringem Aufwand von Rechenarbeit und *ohne Vergleichssubstanzen aus den Debye-Scherrer-Aufnahmen allein genau zu bestimmen*. Das Verfahren gewinnt noch an Sicherheit, wenn man längere Blenden (oder feineren Strahl) und größere Kameradurchmesser wählt.

Die Betrachtung der NaCl-Aufnahmen zeigt, daß die gemessenen größten Glanzwinkel den berechneten um Beträge nachstehen ($0,13$ bis $0,19^\circ$, Tabelle 3), die die Fehlergrenzen der Methode weit übersteigen. Die Folge ist natürlich — ein Ansteigen der Gitterkonstanten. Daß es sich hier nicht um einen Kamerafehler handelt, beweisen unter denselben Umständen angestellte Ag-Aufnahmen, bei denen auch Glanzwinkel bis zu 80° auftraten, jedoch mit den normalen Schwankungen¹⁾. Da es sich um eine so wichtige Vergleichssubstanz handelt, sollen noch weitere Untersuchungen vorgenommen werden. Jedenfalls beweisen diese NaCl-Aufnahmen, daß die Extrapolationsverfahren zur Bestimmung der Gitterkonstante nicht in allen Fällen zuverlässig genug sind.

Riga, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Universität Lettlands.

¹⁾ Über die Abweichungen von der Braggschen Beziehung siehe P. P. Ewald in Geiger-Scheel, Handb. d. Phys. XXIII/2, S. 294; A. E. Lindh in Wien-Harms, Handb. d. Experimentalphys. XXIV/2, S. 94.

Zur Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung finiter Kollektive.

Von **Hans Blume** in Dortmund.

(Eingegangen am 15. Februar 1935.)

In einer früheren Mitteilung hat der Verfasser das mathematische Problem eines Kalküls für finite Kollektive untersucht und gefunden, daß für sie im wesentlichen die v. Misesschen Rechenoperationen der Mischung, Teilung, Verbindung und Regellosigkeit gültig sind. Im folgenden soll gezeigt werden, daß dieser Kalkül zunächst mit Erfolg auf die physikalischen Probleme der Wiederholungsvorgänge angewandt werden kann. Zu dem Zweck wird zuvor festgestellt, wie eine Elementenfolge beschaffen sein muß, wenn für sie der mathematische Kalkül finiter Kollektive gültig sein soll, und bewiesen, daß sich derartige Elementenfolgen nach einem einfachen mathematischen Ausgleichsprinzip bilden lassen. Dies gibt dann die Möglichkeit für die Definition eines physikalischen Wahrscheinlichkeitsbegriffs. Seine Fruchtbarkeit und seine Vorteile werden anschließend in der Anwendung auf Wiederholungsvorgänge ausführlich dargestellt.

Vorbemerkung.

In einer früheren Mitteilung¹⁾ hat der Verfasser für finite Kollektive rein mathematisch gezeigt, in welchem Sinne diese den vier von Misesschen Grundoperationen genügen. In § 4 dortselbst war dann versucht worden, den bewiesenen Kalkül auf Elementenfolgen anzuwenden, die aus diesen finiten Kollektiven aufgebaut waren. Eine derartige Elementenfolge war die dort definierte *F*-Folge. Eine genauere Untersuchung ergibt jedoch, daß es noch allgemeinere Elementenfolgen als die *F*-Folgen gibt, auf welche der Kalkül finiter Kollektive angewandt werden kann. Diese Elementenfolgen werden, wie im folgenden zunächst gezeigt wird, nach einer einfachen rein mathematischen Vorschrift gebildet. Für diese neuen so gebildeten Elementenfolgen ist es charakteristisch, daß es ganz gleichgültig ist, ob sie finit oder infinit sind. Die Gültigkeit der vier v. Misesschen Grundoperationen wird dadurch nicht beeinflusst. Darauf wird das rein mathematische Bildungsprinzip dazu benutzt, die Definition einer physikalischen Wahrscheinlichkeit zu schaffen, und weiter dargelegt, daß sie sich für die Behandlung von Wiederholungsvorgängen für die Praxis als äußerst fruchtbar erweist. Auf die Bemerkungen von Reichenbach zu seiner zitierten Arbeit wird der Verfasser am Schluß der vorliegenden Arbeit näher eingehen, weil sich nach Behandlung des Anwendungsproblems der hier mitgeteilten

¹⁾ Hans Blume, ZS. f. Phys. **92**, 232, 1934.

Theorie besser zeigen läßt, inwiefern sie sich von der Reichenbachschen grundsätzlich unterscheidet und inwiefern sie weiterreicht als die v. Mises'sche Theorie.

1. Mathematische Grundlegung der physikalischen Theorie.

1. Bildungsvorschrift und Häufigkeitsverteilung. Wir denken uns die Menge der k positiven ganzen Zahlen $\kappa = 1, 2, \dots, k$ gegeben und bezeichnen sie als einen Merkmalbereich M aus k Merkmalelementen. Mit diesen k Zahlen bilden wir sämtliche Kombinationen zu je n Elementen mit Wiederholung, greifen eine beliebige Kombination heraus und benennen sie mit $S_n^{(1)}$. An diese hängen wir weitere Merkmalelemente aus M an, und zwar derart, daß folgende Vorschrift erfüllt bleibt:

Faßt man in der Folge sämtliche Serien von je n lückenlos aufeinanderfolgenden Elementen, von vorn beginnend, zusammen und bezeichnet sie der Reihe nach mit $S_n^{(v)}$ $v = 1, 2, 3 \dots$, so soll jede der oben definierten Kombinationen gleich oft vorkommen.

Aus mathematischen Gründen folgt, daß die letzten $n-1$ Elemente der Gesamtfolge mit ihren $n-1$ Anfangselementen übereinstimmen müssen. Daher genügt es, für die Gesamtfolge genau $N = c \cdot k^n$ Elemente anzunehmen, wo c eine positive ganze Zahl ist. Will man dann am Schluß der Gesamtfolge ein $S_n^{(v)}$ herausgreifen, wo nur $m < n$ Elemente bis zum Schluß der Gesamtfolge zur Verfügung stehen, so denkt man sich die ersten $n-m$ Elemente der Gesamtfolge der Reihe nach zur Auffüllung der betreffenden Serie hinzugefügt. Ferner ergibt sich aus Symmetriegründen sofort, daß in der Gesamtfolge jedes Merkmal $\kappa = 1, 2, \dots, k$ genau gleich oft vorkommt, d. h. jedes Merkmalelement hat die relative Häufigkeit $1/k$. Man sagt, die Gesamtfolge besitzt in bezug auf die einzelnen Merkmalelemente eine Gleichverteilung. Wir wollen uns jedoch nicht auf derartige Gesamtfolgen beschränken, sondern auch solche betrachten, die keine Gleichverteilung besitzen. Allerdings wird es sich im folgenden als zweckmäßig erweisen, wenn wir uns jede Gesamtfolge, die keine Gleichverteilung besitzen soll, aus einer solchen mit Gleichverteilung abgeleitet denken. Soll z. B. zu dem Merkmalbereich $M(1, 2)$ eine Gesamtfolge gebildet werden, in der die relative Häufigkeit der „1“ gleich $1/3$ und der „2“ gleich $2/3$ ist, so gehen wir folgendermaßen vor: Man bildet zu $M(1, 2, 3)$ die Gesamtfolge für ein festes n nach der angegebenen Bildungsvorschrift, wendet dann auf sie eine Mischungsoperation an, indem man alle Elemente „2“ und „3“ durch „2“ ersetzt, und erhält so die gewünschte Folge. Die vorgegebenen relativen Häufigkeiten denkt man sich zu einer Gesamtheit T zusammen-

gefaßt und nennt sie die zu M gehörige Verteilung. Ist nun allgemein ein Merkmalbereich $M(1, 2, \dots, k)$ und eine zugehörige Verteilung $T(q_1, q_2, \dots, q_k)$ gegeben, so ist man immer in der Lage, eine entsprechende Gesamtfolge zu bilden. Man sucht zu dem Zwecke zunächst den Hauptnenner t der vorgegebenen Verteilungswerte in T , bildet sämtliche Kombinationen einer positiven ganzen Zahl n aus t Merkmalelementen mit Wiederholung und stellt die Gesamtfolge mit einer Gleichverteilung in diesen t Merkmalelementen her. Durch eine geeignete Mischungsoperation verwandelt man dann die so erhaltene Gesamtfolge in eine mit dem gewünschten Merkmalbereich M und der vorgegebenen Verteilung T . Eine derart zu gegebenem M und T mit festem n gebildete Gesamtfolge soll in folgendem eine „Wahrscheinlichkeitsfolge“ heißen und kurz als „ W -Folge“ bezeichnet werden.

2. *Häufigkeitsverteilung in den Serien einer W -Folge.* Wir denken uns $M(1, \dots, k)$ und $T(q_1, \dots, q_k)$ gegeben, zu ihnen bei festem n eine W -Folge nach Abschnitt 1 gebildet und folgende Frage aufgeworfen: Wie groß ist die relative Häufigkeit derjenigen Serien $S_n^{(v)}$ in W , in denen das Merkmalelement x genau x_x -mal vorkommt ($x = 1, 2, \dots, k$)? Um dieses zu beantworten, bilden wir die „Erzeugende Funktion“:

$$(q_1 t_1 + q_2 t_2 + \dots + q_k t_k)^n = \sum_{x_x} w_n(x_x) \cdot t_1^{x_1} t_2^{x_2} \dots t_k^{x_k}, \quad (1)$$

wobei rechts zu summieren ist über alle Kombinationen x_x ($x = 1, 2, \dots, k$), deren Summe n ist. Der Faktor $w_n(x_x)$ gibt dann die gesuchte relative Häufigkeit an. Wir denken uns nun jede Serie $S_n^{(v)}$ aus W daraufhin untersucht, wie oft jedes Merkmal aus M in ihr vorkommt. Trotz der dabei auftretenden Mannigfaltigkeit im einzelnen gilt folgende Aussage: *Ist n bei der Bildung der W -Folge sehr groß genommen, so kommen in fast sämtlichen Serien $S_n^{(v)}$ in W die Merkmale des Bereiches M ungefähr so oft vor, wie die Verteilung T für W angibt.*

Die Richtigkeit dieses Satzes ist leicht nachzuweisen. In Band I „Wahrscheinlichkeitsrechnung“ weist v. Mises S. 410ff. nach, daß $w_n(x_x)$ als Grenzfunktion eine k -dimensionale Gaußsche Funktion besitzt, deren Hauptachsen in die Koordinatenrichtungen fallen und deren Hauptstreuungskomponenten im x_x -Raum gleich $n q_1, n q_2, \dots, n q_k$ sind. Daraus ergibt sich aber mathematisch sofort folgendes: Werden die Größen ε und ϑ beliebig klein vorgegeben, so läßt sich ein n_1 berechnen derart, daß für jedes $n > n_1$ die Anzahl derjenigen Serien $S_n^{(v)}$, in denen die relative Häufigkeit des Merkmals $x = 1, 2, \dots, k$ um weniger als ε von dem Wert q_x abweicht, im Verhältnis zu allen $S_n^{(v)}$ in W einen größeren Bruchteil als $1 - \vartheta$ ausmacht. Damit ist aber die angeführte Behauptung bewiesen.

3. *Gültigkeit der vier Grundoperationen.* Man ersieht ohne Schwierigkeit, daß die beiden Operationen der Mischung und Teilung für W -Folgen im gleichen Sinne gültig sind, wie v. Mises sie angibt. Einer besonderen Untersuchung bedarf aber die Anwendung der Verbindungsoperation, da sie sich von der Art, wie v. Mises sie braucht, unterscheidet. Wir denken uns zwei Wahrscheinlichkeitsfolgen W und W' mit gleichem n zu M , T und M' , T' gebildet. Nun verbinden wir jedes $S_n^{(v)}$ aus W mit jedem $S_n^{(u)}$ aus W' bei gleichen Werten für n . Es ist klar, daß wir dann nur Verbindungen erhalten aus dem Merkmalbereich

$$M \cdot M' = M'' (11', 12', \dots, kk'). \quad (2)$$

Untersucht man die in diesen Verbindungen auftretenden relativen Häufigkeiten der $k \cdot k'$ zweidimensionalen Merkmale aus M'' , so wird natürlich alles Mögliche eintreten. Für große Werte von n läßt sich auch hier eine sehr einfache Aussage machen. Zur leichteren Formulierung bilden wir aus den gegebenen Verteilungen T und T' eine neue, indem wir beide kombinatorisch multiplizieren und erhalten:

$$T \cdot T' = T'' (q_1 q_{1'}, q_1 q_{2'}, \dots, q_k q_{k'}). \quad (3)$$

Der angekündigte Satz lautet: *Ist n sehr groß, so wird in fast sämtlichen entstandenen Verbindungen das Merkmalelement $\kappa\kappa'$ aus M'' ungefähr so oft vorkommen, wie das ihm entsprechende Produkt $q_\kappa \cdot q_{\kappa'}$ in T'' angibt ($\kappa = 1, 2, \dots, k$; $\kappa' = 1', 2', \dots, k'$).* Die Richtigkeit ergibt sich aus einem Satze, den der Verfasser in seiner Arbeit (l. c.) in § 5 bewiesen hat. Um ihn formulieren zu können, schicken wir folgendes voraus: Zu jedem beliebig klein vorgegebenen ε gibt es je eine Teilmenge von solchen Serien $S_n^{(v)}$ aus W und $S_n^{(u)}$ aus W' , in denen die relative Häufigkeit des Merkmals κ bzw. κ' um weniger als ε von den Werten q_κ bzw. $q_{\kappa'}$ abweicht, wenn nach Vorgabe von ε die Zahl n genügend groß gewählt wird. Bringt man zunächst jede Serie dieser einen Teilmenge aus W mit jeder Serie der entsprechenden Teilmenge aus W' zur Verbindung, so gilt für die so entstandenen Verbindungen, falls eine Gleichverteilung vorliegt, folgendes: Sind $\vartheta' > 0$ und $\eta > 0$ beliebig klein vorgegeben, so lassen sich die Werte n_2 und ε berechnen derart, daß diejenigen Verbindungen aus den definierten Teilmengen, in denen die relative Häufigkeit des Merkmals $\kappa\kappa'$ um weniger als η von dem durch (3) zugeordneten Produkt $q_\kappa q_{\kappa'}$ abweicht, im Verhältnis zu allen Verbindungen aus diesen Teilmengen mindestens den Bruchteil $1 - \vartheta'$ betragen, wenn nur $n > n_2$ gewählt wird. Durch die Heranziehung dieses Satzes ergibt sich zunächst ohne weiteres die Behauptung über die Verbindung *aller* Serien aus W und W' mit Gleichverteilungen. Sind nämlich n_2 und ε aus ϑ' und η

nach dem Hilfssatz bestimmt, so kann man aus ϑ und ε nach Abschnitt 2 die Zahl n_1 bestimmen. Bildet man dann W und W' aus den Merkmalsbereichen M und M' und deren Verteilungen T und T' mit einem gemeinsamen Werte für $n > n_1$ und $n > n_2$, so ist die Behauptung erfüllt. Dieser Satz ist nicht auf W -Folgen mit Gleichverteilung beschränkt. Nach Abschnitt 1 wird nämlich jede W -Folge mit Nichtgleichverteilung aus einer entsprechenden mit Gleichverteilung durch Mischung abgeleitet. Liegt nun eine erstere vor, so denken wir uns die zugehörige letztere hergestellt, aus der die erstere durch Mischung hervorgegangen ist. Nun wird es offenbar für das Ergebnis der Verbindung gleichgültig sein, ob man erst die Mischung und dann die Verbindung vornimmt oder umgekehrt vorgeht. Für letzteren Fall gilt aber unser abgeleiteter Satz über Verbindbarkeit; damit also auch für den ersteren Fall. Ein entsprechender Satz gilt sinngemäß über die Verbindung von allgemein $m \geq 2$ W -Folgen. Er soll jedoch hier nicht abgeleitet werden, da er sich durch sukzessive Anwendung der einfachen Verbindung ergibt. Das Ergebnis des Abschnitts 3 fassen wir kurz in folgendem Satz zusammen: *W-Folgen sind immer quasiverbindbar für großen Wert von n .*

Diese Tatsache hat eine wichtige Folgerung für die Regellosigkeit in einer W -Folge. Ist nämlich die Gesamtzahl der Elemente in W gleich N , so bildet man aus N Elementen alle Kombinationen mit Wiederholung zu je m Gliedern. Wenn $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_m$ eine beliebige derartige Kombination ist, so fassen wir je diejenigen m Elemente aus W zu einer Teilmenge zusammen, welche die Nummern $\mu_1 + v, \mu_2 + v, \dots, \mu_m + v$ ($v = 0, 1, 2, \dots, n - 1$) besitzen. Wird dies für jede der definierten Kombinationen mit Wiederholung durchgeführt, so ergibt sich, daß fast alle derartigen Teilmengen für jedes Merkmal aus M ungefähr die gleiche relative Häufigkeit besitzen wie W selbst für dasselbe Merkmal, wenn m genügend groß angenommen und n nach Verfügung über m passend groß gewählt wird. (Der Beweis hierfür ist völlig gleich dem in der zitierten Arbeit des Verfassers, S. 243—244 für F -Folgen.) Diese Eigenschaft sei, kurz ausgedrückt, folgendermaßen bezeichnet: *Für sehr große Werte von n ist die W -Folge quasiregellos.*

4. *Allgemeine Besprechung der Eigenschaften einer W -Folge.* Überblicken wir die mitgeteilten Eigenschaften der W -Folgen, so ist zunächst zu beachten, daß die Bildungsvorschrift in sich nichts über die relative Häufigkeit der Serien bzw. irgendwelcher Teilmengen einer W -Folge aussagt. Als logische Folgerung ergibt sich aus ihr, daß, wenn wir n genügend groß wählen, fast alle Serien der W -Folge ungefähr die gleiche Verteilung besitzen wie W selbst.

Ist n sehr groß, so wird die W -Folge in ihren Einzelteilen noch homogener insofern, als nach der Gültigkeit der Regellosigkeit in dem angegebenen Sinne fast alle möglichen Teilmengen von m Elementen aus ihr ungefähr die gleiche Verteilung wie W selbst besitzen. Denkt man sich also eine Folge von W -Folgen aus gleichen M und T gebildet, indem man bei der Bildung die Serienzahl n eine unendliche Folge passender positiver ganzer Zahlen durchlaufen läßt und dabei jede vorhergehende W -Folge als Anfangsstück der folgenden auffaßt, so erhält man eine infinite Elementenfolge. Von dieser ist zwar aus ihrer Bildungsvorschrift nicht bekannt, welches Element aus M an einer beliebig herausgegriffenen Stelle sich befindet, wohl aber gelten für die Anfangsstücke, die genau eine W -Folge bilden, die bewiesenen Eigenschaften dieser Folgen. Es ist also bei derartigen Gesamtfolgen logisch klar und daher nicht verwunderlich, daß bei großen Werten von n die Wahrscheinlichkeitseigenschaften besser und häufiger auftreten als bei kleinem n . Außerdem ergibt sich, daß das Problem finiter oder infiniter Elementenfolgen das Erfülltsein dieser Eigenschaften gar nicht beeinflußt. Auf weitere Eigenarten der W -Folgen wird bei Behandlung der Anwendung eingegangen.

5. *Definition einer physikalischen Wahrscheinlichkeit.* Die bisherigen Ausführungen geben die Möglichkeit zur Definition einer physikalischen Wahrscheinlichkeit. Wir beschränken uns zunächst auf Wiederholungsvorgänge und behalten uns eine Anwendung auf Massenvorgänge der physikalischen Statistik vor. Die Definition lautet: *Eine Menge von Wiederholungsvorgängen unterliegt einer physikalischen Wahrscheinlichkeit, wenn ihr eine Elementenfolge zugeordnet werden kann, die den Bedingungen einer W -Folge genügt.*

Eine solche empirische Elementenfolge muß also für einen bestimmten Merkmalbereich M , eine Verteilung T und für ein oder mehrere oder auch für eine unendliche Folge von positiven ganzen Zahlen n dem Bildungsgesetz für W -Folgen genügen, wie Abschnitt 1 und 4 angibt. T heißt dann die zur W -Folge gehörige Wahrscheinlichkeitsverteilung. Die Verteilungszahl q_x heißt die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Merkmalelementes x in W . M und T können arithmetisch und geometrisch sein. Die bekannten Formeln für den Erwartungswert und die Streuung einer Verteilung bleiben bestehen.

II. Prüfung an der Erfahrung.

1. *Anwendung der Theorie bei großen Werten von n .* Praktische Bedeutung haben nur W -Folgen mit großer Elementenzahl n in den Serien, da erst für sie die Wahrscheinlichkeitseigenschaften gültig sind. Wenn wir

uns jetzt solchen Folgen zuwenden, so ist es wohl *grundsätzlich* auch für große Werte von n möglich, nachzuprüfen, ob die Bedingungen für das Vorhandensein einer physikalischen Wahrscheinlichkeit erfüllt sind oder nicht, und zwar ist diese Prüfung mit alternativer Entscheidbarkeit möglich. *Praktisch* allerdings dürfte diese Nachprüfung wegen der großen Zahl der möglichen Fälle bei der Untersuchung kaum möglich sein. Aber dies ist auch nicht nötig. Wenn eine experimentell gegebene Elementenfolge vorliegt, so wird ihr zugehöriger Merkmalbereich M wohl immer leicht feststellbar sein. Auch die Verteilung T wird sich annähernd genau leicht finden lassen. Wenn nämlich die Elementenfolge als Teil einer W -Folge aufgefaßt werden soll, so müssen bei großem n fast alle Serien dieser Folge ungefähr dieselbe Verteilung besitzen wie die gesuchte Gesamtverteilung. Stellt man also in der Experimentalfolge ein starkes Vorherrschen von Serien mit annähernd gleichen Verteilungen fest — nur derartige Folgen kommen wohl für die Praxis der Wiederholungsvorgänge in Frage —, so kann man induktiv auf die Gesamtverteilung T rückschließen und die Experimentalfolge als Teil einer W -Folge mit diesen Werten von M , T , n ansehen. Darauf lassen sich alle weiteren Eigenschaften dieser Folge voraussagen und im Experiment nachprüfen. Greifen wir ein Beispiel heraus:

Angenommen, jemand hat eine dünne physikalisch vollkommen symmetrische Scheibe, deren Unter- und Oberseite als solche erkennbar und mit „0“ bzw. „1“ bezeichnet sind. Wenn er mit der Scheibe wirft, so entsteht eine Elementenfolge aus „0“ und „1“. Es fragt sich, ob man vor Beginn des Spiels etwas über die Bauart der entstehenden Folge aussagen kann. Man ist allgemein der Überzeugung, daß die Art des Würfels die Eigenschaften der Wurfsergebnisse wesentlich beeinflußt. Daraus folgt, daß man diese Art vorher so weit genau festlegen müßte, wie sie die zu entstehende Elementenfolge beeinflussen wird, falls man überhaupt eine Aussage vor Beginn des Würfels machen will. Aber eine derartige allgemeine kausale Verknüpfung von Bauart der Folge mit der Art des Würfels hat sich als unmöglich in quantitativer Hinsicht herausgestellt. Nimmt man nun an, die entstehende Folge würde eine W -Folge, so gilt es zunächst, die Frage der zugehörigen Verteilung zu lösen. Man kann dann einmal so vorgehen, daß man eine bestimmte Folge auswürfelt und die relative Häufigkeit in Serien für ein beliebig herausgegriffenes n nachprüft. Stellt sich heraus, daß für einen Wert n oder für eine Menge solcher Werte eine annähernde Gleichverteilung in fast allen Serien $S_n^{(i)}$ auftritt bzw. wenigstens stark vorherrscht, so ist es in das Ermessen gestellt, ob man annehmen will, die zugehörige Verteilung T sei eine Gleichverteilung oder nicht. Man kann

jedoch auch die Erfahrung auswerten, daß man im allgemeinen, wenn man „unbewußt“ würfelt, ein solches Vorherrschen der Gleichverteilung bisher festgestellt hat, und daher kann man von vornherein eine Gleichverteilung als zweckmäßig zugrunde legen, wenn die Scheibe physikalisch vollkommen symmetrisch ist. Tut man dies und setzt voraus, es seien die Bedingungen für die physikalische Wahrscheinlichkeit erfüllt, so läßt sich für die entstehende Folge alles voraussagen, was W -Folgen der angenommenen Art an Eigenschaften besitzen. Welcher Art und von welcher praktischen Bedeutung diese sind, soll weiter unten an Zahlenbeispielen gezeigt werden. Wir haben in unserem Beispiel bei symmetrischer Bauart der Scheibe Gleichverteilung angenommen. Allgemein scheint die Erfahrung diesen Ansatz zu rechtfertigen, und man bezeichnet auch gemeinhin umgekehrt einen Würfel als „falsch“, wenn beim Würfeln in der Folge keine Gleichverteilung eintritt. Wie stellt sich unsere Theorie zu dieser Frage? Wir haben beim Aufbau der mathematischen Seite darauf hingewiesen, daß wir uns jede W -Folge mit Nichtgleichverteilung aus einer entsprechenden mit Gleichverteilung abgeleitet denken. Man kann daher W -Folgen mit Gleichverteilung mathematisch als das Primäre ansehen. Physikalisch hat man grundsätzlich drei Faktoren zu berücksichtigen: Bauart der Scheibe, Art des Würfeln, Bauart der Elementenfolge. Der dritte hängt von den beiden ersten ab, und diese beiden sind unabhängig voneinander. Will man über die Abhängigkeit des dritten von dem ersten allein etwas aussagen, so muß dabei über den zweiten verfügt werden. Dies könnte man sich so denken, daß man eine maschinelle Vorrichtung zum Würfeln hat, die makroskopisch immer die gleichen Bewegungen beim Würfeln ausführt. Es liegt dann offenbar in unserem fraglichen Falle die Annahme zugrunde, daß man mit einer solchen Würfelmaschine bei symmetrischer Würfelscheibe eine Gleichverteilung und bei unsymmetrischer eine Nichtgleichverteilung erhalten würde. Unsere Theorie kann nicht den Grund angeben, warum der Symmetrie der Würfelscheibe bei gleichem Würfeln die Gleichverteilung und der Unsymmetrie der Scheibe die Nichtgleichverteilung entspricht. Aber sie gibt mathematisch an, daß die Nichtgleichverteilung einer W -Folge bedingt ist durch das bevorzugte Auftreten von Serien mit der betreffenden Verteilung für W .

Ehe wir aus diesem Sachverhalt weitere Schlüsse ziehen, bringen wir einige quantitative Angaben, die sich nach der Theorie rechnerisch ergeben:

Wenn wir zu unserem Beispiel der dünnen symmetrischen Scheibe zurückkehren und eine Wahrscheinlichkeit mit Gleichverteilung postulieren, so lassen sich über die entstehende Folge bestimmte Aussagen machen:

Wenn z. B. $n \geq 17000$, d. h. die Zahl der Würfe ein ganzzahliges Vielfaches von 2^{17000} ist, so werden mindestens 99% aller Serien $S_n^{(r)}$ relative Häufigkeiten zwischen den Werten 0,49 und 0,51 besitzen.

Führt man eine Verbindungsoperation durch, indem man jede Serie $S_n^{(r)}$ einmal mit jeder anderen verbindet und $n \geq 2,85 \cdot 10^6$ wählt, so werden mehr als 9970/100 aller entstehenden Verbindungen für die zweidimensionalen Merkmalelemente relative Häufigkeiten besitzen, die zwischen den Werten 0,24 und 0,26 liegen. Die Theorie sagt also nichts darüber aus, ob eine Einzelverbindung zweier Serien diese relative Häufigkeiten besitzt. Andererseits könnte man durch Induktion schließen, daß in diesem Falle praktisch fast jede irgendwie herausgegriffene Verbindung zweier solcher Serien diese Verteilung besitzt. Quantitativ die gleiche Aussage gilt, wenn man zwei dünne symmetrische Scheiben zusammen auswürfelt und voraussetzt, daß die gleichzeitige Anwesenheit beider Scheiben nicht hindert, daß die Elementenfolge jeder Einzelscheibe eine Wahrscheinlichkeitsfolge mit Gleichverteilung ergibt, d. h. kurz ausgedrückt, wenn man die beiden Folgen von Einzelvorgängen als „unabhängig“ voneinander annehmen kann.

Auch die Frage nach der Iteration der Einzelmerkmale „0“ und „1“ beim Spiel mit einer Scheibe läßt sich nach unserer Theorie beantworten, und zwar unter Heranziehung der v. Misesschen Ableitung Band I, S. 101 ff. Man sieht sofort, daß die dort ausgeführten Rechnungen ohne weiteres auch für unsere Theorie gelten. Als Erwartungswert a für das Auftreten einer m -fachen Iteration eines der beiden Merkmalelemente in den Serien $S_n^{(r)}$ ergibt sich so für den Fall einer alternierenden Gleichverteilung die Formel

$$a = \frac{n}{2^{m+1}}. \quad (4)$$

Nimmt man z. B. $m = 17$, so muß man zur Bildung von W die Serienzahl $n = 2^{18} \sim 262000$ wählen, um für den Wert a die Größe 1 zu erhalten. Praktisch bedeutet dies, daß in einer derartigen W -Folge mit $n_1 = 2^{18}$ bei Gleichverteilung durchschnittlich jede Serie $S_{n_1}^{(r)}$ einmal eine Siebzehner-Iteration enthält. R. v. Mises hat gezeigt¹⁾, daß Formel (4) in beachtenswerter Übereinstimmung mit Elementenfolgen steht, die Marbe bei der Prüfung von Geburtsregistern gefunden hat. Da die v. Misesschen Rechnungen zur Ableitung der Iterationsformel auch für unsere Theorie gelten, so ergibt sich, daß die Übereinstimmung mit der Praxis im gleichen Sinne für unsere Theorie gilt wie für die v. Misessche.

In bezug auf die Regellosigkeit lehrt die Rechnung nach der Theorie folgendes: Ist $n \geq 10^{28000}$, so werden 96% aller möglichen Teilmengen aus W ,

¹⁾ R. v. Mises, Naturwissensch. 22, 747 ff., 1934.

die je irgendwelche 29000 Glieder aus W enthalten, eine relative Häufigkeit für jedes Merkmal besitzen, die zwischen den Werten 0,49 und 0,51 liegt, wenn wir den Fall der symmetrischen dünnen Scheibe ins Auge fassen. Man darf vielleicht in diesem Falle schließen, daß praktisch fast jede Teilmenge aus 29000 Elementen aus W ungefähr die relative Häufigkeit 0,5 für jedes Merkmal besitzt. Da in dieser Arbeit keine erschöpfende Behandlung des Anwendungsproblems gegeben werden soll, mögen die angegebenen Beispiele zur Charakteristik genügen.

2. *Zusammenfassung.* Wenn man die Eigenschaften der Theorie rückschauend überblickt, so ersieht man, daß man alle Aufgaben, soweit sie sich auf Wiederholungsvorgänge beziehen, mit ihr grundsätzlich rechnerisch erledigen kann. Dabei stimmt die Durchführung dieser Rechnungen fast vollkommen mit dem v. Misesschen Kalkül überein, wenn auch der Sinn der Deutung bei allen Fragen, die der Verbindungsoperation unterliegen, ein anderer ist. Dies rührt daher, weil bei der Verbindung finiter Kollektive über die Einzelverbindung allgemein sich nichts aussagen läßt, sondern nur über die Gesamtheit aller Verbindungen zweier Kollektivklassen, wie der Verfasser in seiner Arbeit (l. c.) bewiesen hat. Für die Verbindung der Serien $S_n^{(v)}$ zweier W -Folgen mit gleichem n bedeutet dies, man kann nur den Prozentsatz der Verbindungen angeben, die im Verhältnis zu allen möglichen Verbindungen der Verbindungsregel genügen. Dieser Prozentsatz strebt mit größer werdendem n gegen 100 und kann für große n berechnet werden. Dies hat zur Folge, daß über die Gültigkeit der Verbindungsregel eine Häufigkeitsaussage gilt ähnlich wie für die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines Merkmalelementes in W . Mithin hat man nie eine Gewißheit darüber, ob die Verbindung zweier Einzelserien der Verbindungsregel genügt, sondern nur eine mit $n \rightarrow \infty$ gegen den Wert 1 konvergierende Wahrscheinlichkeit.

Reichenbach hat in dieser Zeitschrift eine Bemerkung über die Arbeit des Verfassers (l. c.) gebracht¹⁾. Er gibt dort eine Charakterisierung der verschiedenen Arten von möglichen Wahrscheinlichkeitsrechnungen, der ohne weiteres zuzustimmen ist. Die Bemerkung des Verfassers über eine „neue“ Logik bedeutet in dem Zusammenhang seiner Arbeit lediglich, daß Reichenbach die strenge alte Alternativlogik aufgibt, um das Anwendungsproblem zu lösen. Im weiteren Verlauf seiner Bemerkung macht nun Reichenbach Ausführungen über die Theorie finiter Kollektive, die zu Mißverständnissen führen könnten. Es muß

¹⁾ H. Reichenbach, ZS. f. Phys. 93, 792, 1935.

deshalb zunächst einmal betont werden, daß es nicht richtig wäre, anzunehmen, eine mathematische Theorie finiter Kollektive könne selbst nur wieder auf finite Elementenfolgen angewandt werden. Tatsächlich ergibt ja auch die vorliegende Arbeit, daß man solche infiniten Elementenfolgen bilden kann, und es zeigt sich weiter, daß es für unsere Theorie in bezug auf die Anwendung belanglos ist, ob man Elementenfolgen der Praxis als finit oder infinit auffaßt. Die Theorie umfaßt beide Fälle ohne Unterschied. Reichenbach kommt dann noch auf die Bedeutung der Induktion in der Theorie des Verfassers zu sprechen. Um dies klarzustellen, kann man vielleicht so sagen: Reichenbach will die Wahrscheinlichkeitsprobleme lösen unter Zugrundelegung einer „besonderen Wahrscheinlichkeitslogik . . ., in der es induktive Entscheidbarkeit gibt“ (Erkenntnis Bd. I, 1930, S. 170 oben). Unsere Theorie bleibt vollständig im Rahmen der alten Logik mit alternativer Entscheidbarkeit und ist weiter nichts als eine gewöhnliche physikalische Theorie wie z. B. die geometrische Optik. Wie es hier zweckmäßig ist, genügend dünnen Lichtstreifen geometrische Geraden zuzuordnen, so will auch sie zeigen, daß es für die Behandlung von Wiederholungsvorgängen zweckmäßig ist, diesen unsere angegebenen Wahrscheinlichkeitsfolgen zuzuordnen. Ebenso wenig wie irgendeine andere physikalische Theorie das Induktionsproblem lösen will, beabsichtigt auch unsere Theorie es zu tun. Sie macht lediglich in gleichem Sinne Gebrauch von ihr wie andere physikalische Theorien auch. Die gleiche Auffassung von seiner Theorie hat auch v. Mises immer wieder bekundet.

Zum Schluß seiner Ausführungen stellt Reichenbach die Forderung auf, daß nur eine solche Wahrscheinlichkeitstheorie Wert hat, die Zukunftsaussagen machen kann. Eine Prüfung der Ausführungen über die Anwendung unserer Theorie wird ergeben, daß sie diesem selbstverständlichen Grundsatz gerecht wird. In diesem Zusammenhang soll jedoch folgendes nicht unerwähnt bleiben: In II, Abschnitt 1 haben wir die Frage nach einem „falschen“ Würfel angeschnitten, und es ist ein altbewährter Erfahrungsgrundsatz, daß, wenn ein Würfel unsymmetrisch ist, er keine Gleichverteilung in der Folge der Wurfergebnisse besitzt; wohingegen bei Symmetrie des Würfels Gleichverteilung angenommen wird. Auch v. Mises nimmt diese Zuordnung bei seinen Ansätzen vor, ohne sie erklären zu können. Unsere Theorie ist nun in der Lage, diese allgemein angenommene Beziehung verständlich zu machen. Das Bildungsgesetz für W -Folgen, das unserer Definition für Wahrscheinlichkeit zugrunde liegt, schließt den Charakter eines *Ausgleichsprinzips* in sich, insofern als entweder alle Kombinationen von je n Gliedern aus k Elementen als gleich angenommen werden oder im Falle

einer Nichtgleichverteilung eine Ableitung aus einer *W*-Folge mit Gleichverteilung vorgenommen wird. Wenn wir nun erfahrungsgemäß immer wieder feststellen, daß Würfel mit symmetrischer Bauart eine Gleichverteilung besitzen, daß auch Gleichverteilung auftritt allgemein bei Spielen mit symmetrischen Ausgangsbedingungen und auch bei Naturvorgängen wie z. B. bei Vererbungsvorgängen, so können wir im Sinne unserer Theorie sagen, daß derartigen Vorgängen im allgemeinen unser angegebenes Ausgleichsprinzip zugrunde zu liegen scheint und daß es erst besonderer *Ursachen*, wie z. B. der Unsymmetrie des Würfels bedarf, um dieses Ausgleichsprinzip in der Richtung der Bevorzugung gewisser Einzelkombinationen abzuändern. In diesem Sinne gestattet also die Theorie einen ursächlichen Zusammenhang zwischen der Bauart eines Würfels und der seiner Elementenfolge anzunehmen, wenn man dabei die in II, Abschnitt 1 schon gemachte Einschränkung über die Art des Würfels berücksichtigt.

Bei der Anwendung hat sich der Verfasser bewußt vorläufig auf Wiederholungsvorgänge beschränkt. Die Benutzung der Formel (1), die in der theoretischen physikalischen Statistik eine Rolle spielt, läßt wohl mit Recht schließen, daß die Theorie selbst dieser Beschränkung in der Anwendbarkeit kaum unterliegt.

Bemerkung bei der Korrektur. Während der Korrektur erhielt der Verfasser das Buch: „Logik der Forschung“ von Karl Popper (Berlin, Jul. Springer, 1935). Bei der Behandlung des Wahrscheinlichkeitsproblems geht Popper in Vielem den Auffassungen parallel, die der Verfasser in seinen bisherigen Mitteilungen dargelegt hat. Doch bestehen auch starke Unterschiede schon in rein mathematischer Hinsicht. Popper, der sich durchweg auf Alternative beschränkt, behandelt nämlich bei der Ableitung des mathematischen Kalküls nicht die Frage der Verbindbarkeit endlicher Folgen im allgemeinen, wie der Verfasser es getan hat, sondern begnügt sich im wesentlichen mit dem Nachweis der Formel (1) obiger Mitteilung für den alternativen Sonderfall. Infolgedessen kommt Popper mathematisch zu einer Ableitung des fundamentalen Gesetzes der großen Zahlen, die sich auf Abschnittslängen, d. h. auf *lückenlose* Teilfolgen seiner Wahrscheinlichkeitsfolgen beschränkt, während der Verfasser dieses Gesetz für *beliebige* Teilfolgen ableitet. Damit hängt es wohl zusammen, daß Popper die „Kugellosigkeit“ als Axiom einführt, während der Verfasser sie als logische Folgerung seines Satzes über Verbindbarkeit ohne Erweiterung seiner Voraussetzungen erhält.

Anfangsgründe der Thermodynamik.

Von **F. v. Krbek** in Bonn.

(Eingegangen am 12. Februar 1935.)

Die Hauptsätze und als *Anwendung* die Zustandsgleichung des idealen Gases.

Eine eiserne Kugel durchläuft bei Erwärmung eine Folge von Zuständen, bei denen sich ihr Volumen ändert, ohne daß wir dafür einen phänomenologisch-mechanischen oder elektromagnetischen Grund angeben könnten. Dieser Unzulänglichkeit abzuhelpen, führen wir mit Hilfe von Gedankenexperimenten eine neue physikalische Größe ein, die Temperatur. Sie wird quantitativ festgelegt durch das zugehörige Volumen der Kugel. Daß die einzelnen Zustände der Kugel auf unseren Wärmesinn als kalt oder warm in verschiedenen Abstufungen wirken, ist bei der Einführung der Temperatur nicht ausschlaggebend. Sinnesempfindungen sind bekanntlich nicht das Bestimmende bei der Einführung einer physikalischen Größe: wir machen ja keinen qualitativen Unterschied zwischen Radiowellen und Lichtempfindungen, trotzdem nur letztere auf unsere Augen einwirken.

Wir wollen weiter bei jedem Körper von Temperatur reden können. Prinzipiell ermöglicht wird dies durch die Übereinkunft, einem Körper die Temperatur der mit ihm in Berührung gebrachten eisernen Kugel zuzuschreiben, falls bei letzterer das Volumen infolge der Berührung außer mechanisch oder elektromagnetisch sich nicht ändert.

Sobald wir daran denken, uns nicht mit einem einzigen Thermometer zu begnügen, müssen wir unsere Zuflucht zu einer, allerdings durch die Erfahrung bestätigten Annahme nehmen. Diese Annahme lautet: berührt Körper 2 Körper 1 und Körper 3 Körper 1, ohne daß das Volumen von Körper 1 außer mechanisch oder elektromagnetisch sich ändert, dann wird durch räumliche Verlagerung, die die erwähnten beiden Berührungen nicht aufhebt, außer einer solchen mechanischen oder elektromagnetischen Ursprungs keine Änderung bei Körper 1 eintreten. Daraus folgt sofort: haben Körper 1 und Körper 2, ferner Körper 1 und Körper 3 dieselbe Temperatur, dann haben auch Körper 2 und Körper 3 dieselbe Temperatur. Man darf also davon reden, daß zwei Körper *gleiche* Temperatur haben. Damit haben wir die Möglichkeit, jeden Körper als Thermometer benutzen zu können, nachdem wir ihn an unserer eisernen Kugel geeicht haben, d. h. die eindeutige Abbildung seiner Temperaturangaben mit den Angaben der eisernen Kugel hergestellt haben. Darf man das Gesagte auf Volumen-

elemente anwenden, so hat man die Temperatur als Funktion des Ortes und der Zeit.

Aufgabe der Thermodynamik ist es nun, allgemein gültige Zusammenhänge der Temperatur mit den übrigen physikalischen Größen anzugeben.

Nach einer alltäglichen Erfahrung kann durch Reibung die Temperatur erhöht werden. Die zur Reibung aufgewandte mechanische Arbeit geht dabei in keine mechanische oder elektromagnetische Energie völlig über. Da wir an der bisher bewährten Konstanz der Energie festhalten wollen, müssen wir auf Grund des Gesagten eine neue Energieart, die Wärmemenge, einführen. Die zur Reibung verwandte Arbeit geht dann eben teilweise in Wärme über. Zur Möglichkeit dieser Ausdehnung des Energieerhaltungssatzes bedürfen wir der durch die Erfahrung gerechtfertigten Annahme, daß, wenn wir es so einrichten können, auf zwei verschiedene Arten ein isoliertes System gleich zu erwärmen, die Änderung unseres Vorrates an mechanischer und elektromagnetischer Energie in beiden Fällen dieselbe ist.

Damit haben wir den ersten Hauptsatz der Thermodynamik. Bezeichnen wir die Gesamtenergie des Systems mit E , seinen Wärmegehalt mit Q und den Arbeitsvorrat mit A , so können wir den ersten Hauptsatz mit der Formel

$$E = Q + A$$

hinschreiben. Die Energie ist danach unzerstörbar¹⁾. Es erhebt sich aber sogleich die neue Frage, ob denn ihre Umwandlungsmöglichkeiten nicht einer Beschränkung unterliegen? Daß dem so ist, werden wir bald erkennen. Zu dem Zwecke müssen wir einige weitere Begriffe einführen.

Die Bestimmungsgrößen eines Systems seien eindeutige stetige Funktionen der Zeit. Diese Bestimmungsgrößen können wir als die einzelnen Koordinaten einer im allgemeinen vieldimensionalen Kurve deuten, mit der Zeit als Parameter. Die Kurve stellt einen Prozeß dar. Ist die Kurve geschlossen, so haben wir einen Kreisprozeß. Kann die Kurve auch in umgekehrter Richtung durchlaufen gedacht werden, ohne daß dabei Änderungen außerhalb des Systems resultieren, so heißt der Kreisprozeß umkehrbar.

Wir postulieren nun die Existenz eines Körpers, dem folgendes thermische Verhalten zukommt: erstens kann auf rein mechanischem Wege seine Temperatur um einen endlichen Betrag stetig geändert werden, zweitens kann er, mit einem großen gleichtemperierten Behälter in Verbindung gebracht, ebenso gut diesem eine endliche Wärmemenge stetig

¹⁾ Wenn sie keiner weiteren Umwandlungsform fähig ist, woran die klassische Physik festhält. Ihr Erfahrungsbereich ist eben makroskopisch und nicht-relativistisch.

entnehmen, wie auch abgeben. Sowohl der erste, wie auch der zweite Prozeß sollen umkehrbar sein. Auf Grund dieses Postulats können wir den Begriff des C-Prozesses — Carnot verwertete ihn als erster — entwerfen: dieser soll ein Kreisprozeß sein, den der vorhin postulierte Körper zwischen zwei Behältern mit den vier bekannten Schritten durchläuft.

Verwerten können wir den C-Prozeß erst mit Hilfe folgenden Axioms: der von uns postulierte Körper kann mit einem Kreisprozeß, der aus einer endlichen Zahl der oben beschriebenen Schritte, ferner rein mechanischer oder elektromagnetischer Änderungen besteht, keine positive — mit Rücksicht auf den ersten Hauptsatz kommt nur das in Frage — Arbeit erzeugen aus Wärme, die im Endresultat aus einem einzigen Behälter entnommen wurde in dem Sinne, daß zwar im Laufe des Prozesses vielleicht auch andere Behälter benutzt wurden, deren Wärmegehaltsänderungen aber am Ende doch verschwinden. Gegen den ersten Hauptsatz würde die durch dieses Axiom verbotene Arbeitserzeugung noch nicht verstoßen müssen.

Wenn wir bei einem C-Prozeß die Temperaturen der beiden Wärmebehälter mit t_1 bzw. t_2 und die aufgenommene bzw. abgegebene Wärmemenge mit Q_1 bzw. Q_2 bezeichnen, so ist Q_2 durch t_1, t_2, Q_1 bereits bestimmt. Das erkennt man, indem man erst den C-Prozeß mit angeblich kleinerem Q_2 und hinterher den zweiten C-Prozeß in umgekehrtem Sinne durchläuft und einen Verstoß gegen unser Axiom feststellt. Eine ähnliche Überlegung läßt auch erkennen, daß bei festgehaltenem t_1 und t_2 für halb so großes Q_1 auch Q_2 halb so groß ausfällt. Um das zu erkennen, braucht man nur zwei $1/2 Q_1$ -C-Prozesse mit einem Q_1 -C-Prozeß zu koppeln. Wir haben also erkannt, daß wir das Postulat des C-Prozesses mit Hilfe unseres Axioms dahin verwerten können, eine eindeutige Funktion

$$Q_2 = F(t_1, t_2, Q_1)$$

zu erhalten mit der Eigenschaft

$$K \cdot F(t_1, t_2, Q_1) = F(t_1, t_2, K \cdot Q_1).$$

Aus dieser Funktionalgleichung folgt, wenn vorübergehend $Q_1 = 1$, K variabel gesetzt wurden,

$$F(t_1, t_2, Q_1) = Q_1 \cdot f(t_1, t_2),$$

also

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(t_1, t_2).$$

Daraus schließen wir

$$f(t_1, t_2) = \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{Q_2}{Q_3} \cdot \frac{Q_3}{Q_1} = f(t_3, t_2) \cdot f(t_1, t_3),$$

folglich

$$f(t_3, t_2) = \frac{f(t_1, t_2)}{f(t_1, t_3)}.$$

Betrachtet man t_1 als konstant, so hat man, für $f(t_1, t)$ gleich $\varphi(t)$ geschrieben,

$$f(t_3, t_2) = \frac{\varphi(t_2)}{\varphi(t_3)}.$$

Da demnach

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\varphi(t_2)}{\varphi(t_1)},$$

ist, wenn wir $Q_1 > Q_2 > 0$, $t_1 > t_2$ heranziehen, φ offenbar eine monotone Funktion, danach eindeutig umkehrbar. Wir schreiben $\varphi(t) = T$ und haben zur Definition der absoluten Temperatur T

$$Q_1 : Q_2 = T_1 : T_2;$$

die absolute Temperatur der Quelle und des Kühlers verhalten sich wie ihre Wärmegehaltsänderungen beim arbeitserzeugenden C-Prozeß.

Jetzt sind wir in der Lage, die angekündigte Beschränkung für die Umwandlungsmöglichkeiten der Energie zu formulieren. Ein vorgegebenes System mache einen Kreisprozeß durch. Q und T sind eindeutige Funktionen der Zeit. Das Integral

$$\int \frac{dQ}{T},$$

als Stieltjesintegral gelesen, ist offenbar Grenzwert der Summe

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i}.$$

Um diese Summe abzuschätzen, ordnen wir ihr erst einen Kreisprozeß K zu. K soll aus folgenden Schritten bestehen: aus einem großen Behälter von der Temperatur T_1 entnehme man (oder man gebe ab, je nachdem ΔQ_1 positiv oder negativ ist) mit Hilfe des oben postulierten Körpers, k , die Wärmemenge ΔQ_1 , bringe k durch Arbeitsleistung an ihn auf die Temperatur T_2 , entnehme mit Hilfe von k einem zweiten Behälter von der Temperatur T_2 die Wärmemenge ΔQ_2 usw. Nachdem man dem letzten, n ten Behälter die Wärmemenge ΔQ_n entnommen hat, bringe man k von T_n auf die Temperatur T_1 . Da $\sum_i \Delta Q_i = 0$, haben wir, nach etwaiger weiterer Arbeitsleistung an k , einen Kreisprozeß mit k ausgeführt. Könnte k nicht auf einmal eine der Wärmemengen ΔQ_i aufnehmen oder abgeben, so bilde

man K für die Summe $\sum_i \frac{\Delta Q_i}{m T_i}$, wo m eine hinreichend große natürliche Zahl ist und führe das so definierte K m -mal hintereinander aus. Wir definieren ferner $n - 1$ C-Prozesse durch die Forderungen, daß erstens der i te aus dem Behälter T_i die Wärmemenge Q'_i und aus dem Behälter T_{i+1} die Wärmemenge Q''_{i+1} entnehme und

$$\frac{Q'_i}{T_i} + \frac{Q''_{i+1}}{T_{i+1}} = 0$$

gelte — dadurch ist es verbürgt, daß es C-Prozesse sind —, zweitens, daß die Gesamtentnahme q_i aus dem Behälter T_i ($Q''_1 = Q''_{n+1} = 0$)

$$q_i = \Delta Q_i + Q'_i + Q''_i$$

für $1 < i \leq n$ verschwinde. Da die Anzahl der gestrichenen Q gerade gleich der Anzahl der Bedingungsgleichungen, nämlich $2(n - 1)$ ist, geht das. Führen wir K und die $n - 1$ C-Prozesse hintereinander aus, so haben wir also das Endresultat, dem Behälter T_1 die Wärmemenge q_1 entnommen und in Arbeit umgewandelt zu haben. Das bedeutet nur dann keinen Verstoß gegen unser Axiom, wenn

$$q_1 \leq 0$$

ist. Daraus folgt aber

$$0 \geq \frac{q_1}{T_1} = \frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} + \dots + \frac{q_n}{T_n} = \sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} + \sum_i \left(\frac{Q'_i}{T_i} + \frac{Q''_{i+1}}{T_{i+1}} \right) = \sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i},$$

also auch für die Grenze

$$\int \frac{dQ}{T} \leq 0.$$

Da für reversible Prozesse die Kurve in umgekehrtem Sinne durchlaufen gedacht werden kann, gilt gleichzeitig

$$-\int \frac{dQ}{T} \leq 0,$$

woraus das Verschwinden des Integrals folgt.

Für das Folgende nicht nötig, aber an sich wichtig ist die Bemerkung, daß sich dieser Satz sofort auf den Fall ausdehnen läßt, daß wir nicht mehr voraussetzen, daß T überall im System den gleichen Wert hat. In diesem Falle zerspalten wir das System in Volumenelemente, deren jedes also im System einen Kreisprozeß beschreibt, bilden das Integral für jedes dieser Volumenelemente, betrachten es als Ortsfunktion und inte-

grieren diese über das Volumen des Systems. Dann haben wir, da die integrierte Ortsfunktion nirgends positiv ist, offenbar

$$\int dv \int \frac{dQ}{T} \leq 0.$$

Für umkehrbare Kreisprozesse folgern wir daraus wie oben

$$\int dv \int \frac{dQ}{T} = 0.$$

Ist die Temperatur wenigstens in einem Augenblick nicht überall im System dieselbe, so läßt sich leicht zeigen, daß das Doppelintegral negativ ist¹⁾. So folgt aus dem Verschwinden des Doppelintegrals für reversible Kreisprozesse, daß es bei diesen nie örtliche Temperaturunterschiede im System geben kann. Man kommt also auch jetzt noch mit dem einfachen Integral aus.

Wir definieren nun: von einem Punkt, d. i. Zustand, auf einem umkehrbarem Wege ausgehend, betrachte man den Zuwachs unseres Integrals. Nach dem Bewiesenen über das Verschwinden des Integrals ist er für jeden so erreichbaren Punkt eine bis auf eine additive Konstante bestimmte Funktion, die Entropie heißt.

Im Falle eines isolierten Systems ist $dQ = 0$, folglich bleibt die Entropie bei reversiblen Prozessen konstant. Also muß man, um einen auf irreversiblen Wege erreichten Zustand von größerem Entropiewert reversibel zu erreichen, die Isolierung aufheben. Aus diesem Grunde hat es keinen Sinn, von der Entropie des Weltalls zu reden.

Damit haben wir den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. Ihren Abschluß bildet der von Nernst aufgestellte Satz, daß $dA/dT \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$. Mit Planck kann man daraufhin die Willkür der additiven Konstante bei der Entropie aufheben, wenigstens für chemisch homogene Systeme²⁾.

Wir haben oben den klassischen Weg eingeschlagen³⁾. Mit diesen Entwicklungen unternahmen wir den Versuch, das Konkrete soweit zu streichen, daß das Übrigbleibende mit dem experimentellen Befund in der Art von Gedankenexperimenten verbunden bleibt und zur Führung der klassischen Schlußweise gerade hinreicht. Es sei noch an einem

¹⁾ Siehe H. Poincaré, *Thermodynamique*, 1892, S. 225. — ²⁾ Siehe W. Nernst, *Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes*, 1924, und Planck, *Einführung in die theoretische Physik*, Bd. V, 1930. — ³⁾ Wegen der Thermodynamik der Relativitätstheorie siehe R. C. Tolman, *Relativity, Thermodynamics and Cosmology*, 1934.

Beispiel ausgeführt, wie einfach das Vordringen zu konkreten Fällen ist. Wir betrachten ein thermisches System, dessen Zustand durch nur zwei Veränderliche p und v bestimmt sei. Unter der Angabe, daß p und v Druck und Volumen bedeuten, wollen wir den Ansatz

$$dA = -p dv$$

für die elementare Änderung des Arbeitsvorrats A des Systems verstehen. Mit E bzw. Q die Gesamtenergie bzw. den Wärmegehalt des Systems bezeichnet, folgt aus der differentiellen Form

$$dE = dQ + dA$$

des ersten Hauptsatzes sofort

$$dQ = dE + p dv.$$

Wenn die durch den Zustand mitbestimmten Größen E und T , letztere die absolute Temperatur des Systems, nicht von p und v einzeln abhängen, sondern nur von ihrem Produkt pv , so sagen wir, das System ist ein *ideales Gas*. Für dieses ist demnach T eine Funktion von pv , folglich durch Umkehrung $pv = f(T)$. Ferner ist E eine Funktion von pv , also nach oben eine zusammengesetzte Funktion ψ von T allein. Das totale Differential der Entropie S ist folglich

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dE + p dv}{T} = \frac{\psi'(T)}{T} dT + \frac{p}{T} dv,$$

wo jetzt also T und v die unabhängigen Veränderlichen sind und ψ' die Ableitung von ψ nach T bedeutet. Aus

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\psi'(T)}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{T} \right)$$

folgt

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{T} \right) = 0,$$

also ist $p T^{-1}$ nur von v abhängig, also auch $f(T) T^{-1} = p T^{-1} v$ nur von v abhängig, demnach $f(T)/T$ eine Konstante, für die man bekanntlich Rn schreibt. R ist die absolute Gaskonstante und n die Anzahl der Mole des Gases. Für das ideale Gas gilt also

$$pv = nRT.$$

Über die Elektronenwellen.

Von Max Steck in Stuttgart.

(Eingegangen am 16. Februar 1935.)

Einleitung.

Eine Verschmelzung von Korpuskular- und Wellenvorstellung, die als grundlegende dualistische Beschreibungs- und Deutungsarten seit Newton, Fresnel und Hughens durch die Physik hindurchgehen und sich in der Makrophysik bewährt haben, wurde nahegelegt, als man im ausgehenden 19. und 20. Jahrhundert das Studium der Atomphysik und des atomaren Geschehens fast ausschließlich zum Gegenstand der physikalischen Forschung (in ihrem experimentellen, wie im theoretischen Teilgebiet) machte. Diese Verschmelzung beider Auffassungs- und Erklärungsweisen für die Mikro-mechanik der Elektronen und Atome gelang durch die geniale Hypothese von de Broglie und fand ihre Ausgestaltung in den Quanten- und Wellen-mechaniken de Broglies¹⁾ und Schrödingers²⁾, in den Theorien Heisenbergs³⁾ und Diracs⁴⁾. Sie konnten ein Atommodell entwickeln, das mit den Versuchen in sehr guter Übereinstimmung befunden wurde.

Während Schrödinger die „Quantisierung als Eigenwertproblem“ aus der Hypothese von de Broglie auf Grund einer rein klassisch an-gesetzten energetischen Wellendifferentialgleichung im sogenannten Kon-figurationsraum mit großem Erfolg behandelt hat und dabei auf *stehende* Eigenschwingungen geführt wurde, legen die Untersuchungen de Broglies nahe, im Falle seiner „Phasenwellen“ an *fortschreitende Wellen* im Raume zu denken, deren physikalische Natur bisher jedoch nicht näher aufgeklärt werden konnte. Theoretisch ergab sich, daß die Geschwindigkeit der de Broglie-Welle „notwendigerweise immer größer als Lichtgeschwindigkeit (Grenzgeschwindigkeit der Energie)“ ist, woraus de Broglie nur folgern konnte, „daß es sich keinesfalls um eine Energie befördernde Welle handeln kann“, sondern, „da sie die Verteilung der Phasen eines Ereignisses im Raum darstellt“, die Welle eine sogenannte „Phasenwelle“ ist. Dies er-läutert de Broglie lediglich durch einen „anschaulichen mechanischen

¹⁾ L. de Broglie, Untersuchungen zur Quantentheorie, Annales de phy-sique (10) 3, deutsch von W. Becker, Leipzig 1927. — ²⁾ E. Schrödinger, Abhandlungen zur Wellenmechanik. Leipzig 1927. — ³⁾ W. Heisenberg, Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie. Leipzig 1930. — ⁴⁾ P. A. M. Dirac, Die Prinzipien der Quantenmechanik. Leipzig 1930.

Vergleich“, demzufolge der Phasenwelle im allgemeinen eine gewisse „zylindrische Fläche entspricht“¹⁾).

De Broglie gewann seine Ergebnisse für die „Phasenwellen“ des Elektrons — wir sagen dafür, wie es üblich geworden ist, künftig stets „Elektronenwellen“ (siehe 1) — unter wesentlicher Bezugnahme auf die Relativitätstheorie, und mußte dabei auf jede Möglichkeit der Lösung des Problems der physikalischen Struktur der Elektronenwelle vollständig verzichten.

Daß indessen zwischen der elektromagnetischen Wellenbewegung des Lichtes, die sich im freien Äther mit der Geschwindigkeit $3 \cdot 10^{10}$ cm/sec ausbreitet und der der Elektronenwelle, deren Ausbreitungsgeschwindigkeit (*Wellengeschwindigkeit*) stets ein Vielfaches der Lichtgeschwindigkeit ist, *theoretische Beziehungen* bestehen, die gewisse *Schlüsse über die physikalische Natur der Elektronenwelle* zulassen und auch experimentell geprüft werden können, soll in dieser Arbeit gezeigt werden. Die Erhellung der physikalischen Struktur der Elektronenwelle ist ein Problem, das bisher jeder experimentellen und auch jeder theoretischen Aufspaltung Widerstand geleistet hat. In dem neuesten Werk von Tomaschek²⁾ lesen wir darüber: „Bewegte Elektronen sind eine Wellenbewegung ganz anderer (als die Wellenbewegung des Lichtes), vorläufig nicht näher beschreibbarer Art“, und: „Man hat noch keine nähere Vorstellung darüber, welcher Art diese Wellenbewegung (Elektronenwelle) sein soll.“

1. Die de Brogliesche Beziehung und die Differentialgleichung der Massenveränderlichkeit der Elektronen.

1. Sind m , v Masse und lineare mechanische Geschwindigkeit eines Elektrons, so besteht die *Hypothese von de Broglie* bekanntlich in der Gleichsetzung des mechanischen Impulses $m \cdot v$ der mit der Geschwindigkeit v bewegten Masse m und des Impulses h/λ [h = Plancksche Konstante = $(6,547 \pm 0,008) \cdot 10^{-27}$ erg · sec] eines wellenartigen Schwingungsphänomens:

$$\frac{h}{\lambda} = m v. \quad (1)$$

Damit ist der mechanischen Bewegung des Elektrons eine Wellenbewegung der Wellenlänge $\lambda = h/mv$ zugeordnet. Wie die Versuche der Beugung der Elektronen an geritzten Metallgittern und ihrer Massenveränderlichkeit

¹⁾ A. a. O.¹⁾, S. 13/14. — ²⁾ Grimsehl-Tomaschek, *Materie und Äther*, Bd. II, 2, S. 227–228, Berlin-Leipzig 1934.

zeigen¹⁾, kommt den Elektronen eine durch (1) gegebene Wellenlänge λ wirklich zu, so daß füglich von *Elektronenwellen* gesprochen werden kann.

Für jede Wellenbewegung der Ausbreitungsgeschwindigkeit u gilt die Beziehung

$$u = \lambda \cdot \nu, \quad (2)$$

in der $\nu = 1/\tau \text{ sec}^{-1}$ die Schwingungszahl (= Anzahl der vollen Schwingungen, die auf die Zeit von 1 sec kommen) bedeutet. Daraus ergibt sich, zusammen mit der für Elektronen experimentell sehr gut gesicherten Hasenöhr-Lenardschen Energiebeziehung $h \cdot \nu = mc^2$ (c Lichtgeschwindigkeit im freien Äther) und bei Benutzung von (1) die Fortpflanzungsgeschwindigkeit u der Elektronenwelle (*Wellengeschwindigkeit*) als

$$u = c^2/v, \quad (3)$$

woraus ersichtlich ist, da $v < c$, daß u stets *Überlichtgeschwindigkeit* ist.

2. Ich habe dann gezeigt²⁾, daß man bei Zugrundelegung von (1) und unter Hinzunahme der (oben angeführten) Hasenöhr-Lenardschen Energiebeziehung, die Massenveränderlichkeit der Elektronen mit ihrer Geschwindigkeit v ³⁾ leicht herleiten kann. Das Problem führt dabei auf die folgende einfache — bereits separiert sich ergebende — Differentialgleichung

$$c^2 m \, dm + h^2 \frac{d\lambda}{\lambda^3} = 0, \quad (4)$$

deren Integral bei Berücksichtigung von (1) und unter Heranziehung der Grenzbedingung, wonach für $v = 0$, $m = m_0$ [*Ruhemasse des Elektrons*, $m_0 = (9,035 \pm 0,010) \cdot 10^{-28} \text{ g}$] folgen soll, gerade die Massenveränderlichkeit der Elektronen in der bekannten Form

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (5)$$

ist. In der Tat ergibt die Integration von (4) unmittelbar

$$\frac{m^2 c^2}{2} + c_1 = \frac{h^2}{2\lambda^2} + c_2, \quad (6)$$

¹⁾ Vgl. hierzu die experimentellen Arbeiten von C. Davisson u. L. H. Germer, Phys. Rev. **30**, 705, 1927; Proc. Nat. Acad. **14**, 317, 1928; C. R. Thomson, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 600, 1928; **119**, 651, 1928; S. Kikuchi, Jap. Journ. Phys. **5**, 83, 1928; E. Rupp, Ann. d. Phys. (4) **85**, 981, 1928. — ²⁾ M. Steck, ZS. f. Phys. **93**, 634, 1935. — ³⁾ Oder ihrer nach Lenard eingeführten Voltgeschwindigkeit U ; siehe auch M. Steck, a. a. O., S. 634, Fußnote 1.

und die Bestimmung der Integrationskonstanten c_1 , c_2 liefert:

$$c_2 - c_1 = \frac{m_0 c^2}{2},$$

so daß (6) auch geschrieben werden kann:

$$c^2 m^2 = \frac{h^2}{\lambda^2} + c^2 m_0^2,$$

woraus folgt

$$\boxed{\frac{h^2}{\lambda^2} = c^2 (m^2 - m_0^2).} \quad (7)$$

Dieser Ausdruck (7) für die Wellenlänge λ der Elektronenwelle ist die Brücke zur Aufspaltung des Problems der physikalischen Natur der Elektronenwelle und zur Ableitung *theoretischer* Beziehungen zwischen den beiden Wellenbewegungen des Lichtes einerseits und der bewegten Elektronen andererseits. Dabei ist also stets die tatsächliche Massenveränderlichkeit der Elektronen, wie sie sich aus den bekannten Versuchen Kaufmanns, Bestelmeyers (1907), Bucherers (1909), Hupkas (1910), Guijes, Ratnowskis und Lavanchys (1921) ergibt, berücksichtigt.

2. Eigenschaften der Elektronenwellen.

1. Die Beziehung (7) bedeutet ausgerechnet:

$$\frac{h^2}{\lambda^2} = c^2 m^2 - c^2 m_0^2. \quad (7a)$$

In dieser Form stellt aber dann die rechte Seite die Differenz mechanischer Impulsquadrate dar, die je nach der für jede Wellenbewegung, insbesondere auch die des Lichtes (siehe *Compton-Effekt*, unten), sich als gültig erweisenden de Broglieschen Beziehung (1), als solche *de Broglie-Relationen* aufgefaßt und gedeutet werden können. Dann erhält also (7a) die Form:

$$\frac{h^2}{\lambda^2} = \frac{h^2}{\lambda_L^2} - \frac{h^2}{\lambda_0^2}. \quad (7b)$$

wo

$$\lambda_L = \frac{h}{m c}, \quad \lambda_0 = \frac{h}{m_0 c} \quad (8)$$

sind, so daß bei Division durch $h^2 (\neq 0)$ (7b) auch geschrieben werden kann:

$$\boxed{\frac{1}{\lambda^2} = \frac{1}{\lambda_L^2} - \frac{1}{\lambda_0^2}.} \quad (9)$$

Darin ist λ_L die Wellenlänge desjenigen *Lichtquants* (Photons), dessen Masse μ mit der bewegten Elektronenmasse m übereinstimmt ($\mu = m$), und entsprechend ist die *universelle konstante Länge* $\lambda_0 = h/m_0 c$ die Wellenlänge desjenigen *Lichtquants*, dessen Masse μ_0 mit der Ruhemasse m_0 des Elektrons übereinstimmt ($\mu_0 = m_0$). Der numerische Wert von λ_0 ergibt sich, wenn man in (8) die bekannten Werte von h , m_0 und c einsetzt, zu

$$\lambda_0 = 0,0242 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 0,0242 \text{ \AA}, \quad (10)$$

ist also bereits eine Wellenlänge im Röntgengebiet oder sogar von der Größenordnung der Wellenlängen der radioaktiven γ -Strahlung. λ_0 tritt bekanntlich auch bei der mit der Erfahrung in vollständigem Einklang stehenden quantentheoretischen Erklärung des erst bei Röntgenwellen und bei den γ -Strahlen merklich werdenden *Compton-Effektes* auf. Dieser Wellenlänge entspricht, wie man leicht nachrechnet, eine Schwingungszahl

$$\nu_0 = 1,24 \cdot 10^{20} \text{ sec}^{-1} \quad (10a)$$

und die Energie dieses Lichtquants, dessen Masse mit der Ruhemasse des Elektrons übereinstimmt, ergibt sich als

$$h \cdot \nu_0 = 8,1 \cdot 10^{-7} \text{ erg}. \quad (10b)$$

(9) besagt in Worten: *Das Quadrat der reziproken Wellenlänge der Elektronenwelle ist gleich der Differenz der Quadrate der reziproken Wellenlängen von Lichtquanten, deren Massen bezüglich mit der bewegten bzw. Ruhemasse des Elektrons übereinstimmen.*

Dieser Satz wird zur Aufklärung der physikalischen Struktur der Elektronenwelle wichtig werden.

Er kann bei Benutzung des Begriffs der in der Theorie der Spektren stets verwendeten „Wellenzahl“ $\nu^* = \frac{1}{\text{Wellenlänge}} \text{ cm}^{-1}$ (= Anzahl der auf 1 cm kommenden Wellenlängen) auch so formuliert werden:

Das Quadrat der Wellenzahl der Elektronenwelle ist gleich der Differenz der Wellenzahlenquadrate von Lichtquanten, deren Massen bezüglich mit der bewegten bzw. Ruhemasse des Elektrons übereinstimmen.

In Zeichen:

$$\nu^{*2} = \nu_L^{*2} - \nu_0^{*2}, \quad (9a)$$

wobei wegen (10) $\nu_0^* = 1/\lambda_0$ wieder eine universelle Konstante darstellt.

Auf der rechten Seite von (9) stehen die Wellenlängen λ_L und λ_0 von *Lichtquanten*, deren Massen bezüglich mit der bewegten bzw. Ruhemasse

des Elektrons übereinstimmen, also die Wellenlängen einer elektromagnetischen Wellenbewegung der Ausbreitungsgeschwindigkeit $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec. Da m stets größer als m_0 , so überlegt man leicht, da der Geschwindigkeit $v = 0$ der Elektronen die Ruhemasse m_0 und nach (1) die durch (10) gegebene Wellenlänge λ_0 zukommt, daß die Wellenlängen λ der Elektronenwellen anwendbarer Voltgeschwindigkeiten von der Größenordnung der kürzestwelligen Röntgenwellen und der γ -Strahlen sind. Man könnte diese Wellenlängen direkt für die entsprechenden Voltgeschwindigkeiten der Elektronen berechnen und tabellarisch angeben mit den entsprechenden Massen etwa in der Form, wie es bei Tomaschek für die Lichtquanten, ihre Massen und Energien geschehen ist¹⁾.

Auf der linken Seite von (9) steht die Wellenlänge λ der Elektronenwelle, deren physikalische Natur als Wellenbewegung nicht bekannt ist. Wir wissen nur, daß λ von der Größenordnung der Röntgenwellen und der γ -Strahlen ist. Da formale, durch die Beziehung der experimentell gesicherten Massenveränderlichkeit gestiftete Gleichheit beider Seiten von (9) statthat und experimentell weiter bekannt ist, daß die Elektronenwellen Beugungsbilder wie Röntgenstrahlen tatsächlich liefern (siehe die unter Fußnote 1, S. 213 angeführten Versuche), daß sie das Phänomen der Polarisation zeigen und die universelle Wellenlänge λ_0 auch hier wie beim Compton-Effekt auftritt, läge der Schluß nahe, daß es sich im Falle der Elektronenwelle um eine hochfrequente elektromagnetische Wellenstrahlung nach Art der Röntgen- und γ -Strahlen handelt²⁾.

Als Hauptschwierigkeit und als Einwand gegen diese Auffassung hat man aber stets betont, daß das durch (3) zum Ausdruck gebrachte theoretische Ergebnis besteht, wonach die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Elektronenwelle $u = c^2/v$ (Wellengeschwindigkeit) ist. Überlichtgeschwindigkeiten entziehen sich aber bislang jeder Messung und sind lediglich noch in gewissen Strahlungszuständen des Hertzschen Oszillators theoretisch vermutet.

2. Man wird aber diesem Einwand dann begegnen, wenn man (3) in die Beziehung (9) eingehen läßt und zeigt, daß sich auch dann noch die Auffassung der Elektronenwelle als äußerst kurzwellige elektromagnetische

¹⁾ A. a. O. S. 212, Fußnote 2: S. 216, Tabelle 18. — ²⁾ Man vergleiche hierzu die Ausführungen de Broglies (a. a. O. S. 211, Fußnote 1: S. 56) wörtlich: „Wir müssen ein gewisses natürliches Verbundensein, . . . , zwischen der klassischen Lichtwelle und den superponierten Phasenwellen annehmen; dies würde sicherlich darauf hinauslaufen, der Phasenwelle und infolgedessen auch dem im 1. Kapitel definierten periodischen Phänomen (gemeint ist die Elektronenwelle) elektromagnetische Natur zuzuschreiben.“ (Kursivschrift von mir.)

Strahlung halten läßt. Dies soll jetzt geschehen. Man trägt durch die Einführung von (3) dann der Wellengeschwindigkeit der Elektronenwelle explizit Rechnung, worauf es offenbar ankommt.

Da für jede Wellenbewegung die Beziehung (2) gilt, so ist also mit (3)

$$\lambda = \frac{u}{\nu} = \frac{c^2}{v \nu} \quad (11)$$

die Wellenlänge λ der Elektronenwelle durch diesen Ausdruck gegeben. An Stelle von (8) können wir wegen (2) schreiben:

$$\lambda_L = \frac{c}{\nu_L}, \quad \lambda_0 = \frac{c}{\nu_0}, \quad (8a)$$

worin ν_0 die in (10a) angegebene Konstante bedeutet. Führen wir diese Werte in (9) ein, so ergibt sich:

$$\frac{v^2 \nu^2}{c^2} = \nu_L^2 - \nu_0^2, \quad (12)$$

oder, wenn wir $v/c = \beta$ setzen, wie es üblich ist, d. h. die lineare mechanische Geschwindigkeit des Elektrons in Bruchteilen der Lichtgeschwindigkeit messen, erhalten wir für (12)

$$\boxed{\beta^2 \nu^2 = \nu_L^2 - \nu_0^2}, \quad (13)$$

worin also ν die Schwingungszahl der Elektronenwelle ist. — Da $\beta = v/c$ stets < 1 , also $\beta^2 \ll 1$, kann β direkt als „Verkleinerungsverhältnis“ angesehen werden, so daß (13) in Worten lautet:

Das im Verhältnis $\beta^2 = v^2/c^2$ verkleinerte Quadrat der Schwingungszahl der Elektronenwelle ist gleich der Differenz der Quadrate der Schwingungszahlen von Lichtquanten, deren Massen bezüglich mit der bewegten bzw. Ruhemasse des Elektrons übereinstimmen.

3. Es ergibt sich aber noch mehr, nämlich eine Beziehung, die der experimentellen Prüfung direkt zugänglich ist und die in Frage stehende Auffassung der Elektronenwelle zu stützen scheint. Bei Einführung der Werte (11) und (8a) in (9) ergibt sich nämlich explizit:

$$\frac{v^2 \cdot \nu^2}{c^2 \cdot c^2} = \frac{\nu_L^2}{c^2} - \frac{\nu_0^2}{c^2}, \quad (12a)$$

wovon (12) ersichtlich die mit c^2 multiplizierte Form ist. (12a) kann aber dann offenbar geschrieben werden:

$$\beta^2 \left(\frac{\nu}{c} \right)^2 = \frac{\nu_L^2}{c^2} - \frac{\nu_0^2}{c^2}. \quad (12b)$$

Die links in (12b) auftretende Größe $(v/c)^2$ ist aber dann ersichtlich wieder das reziproke Quadrat der Wellenlänge λ_l eines an Stelle der *Elektronenwelle supponierten Lichtquants*, dessen Schwingungszahl ν_l mit der der Elektronenwelle ν übereinstimmt ($\nu_l = \nu$). Also gilt bei Beachtung von (8a) für (12b):

$$\boxed{\beta^2 \cdot \frac{1}{\lambda_l^2} = \frac{1}{\lambda_L^2} - \frac{1}{\lambda_0^2}} \quad (14)$$

mit den Nebenbedingungen:

$$\lambda_l \cdot \nu_l = c, \quad \nu = \nu_l. \quad (15)$$

Man erhält also, da die rechten Seiten von (14) und (9) übereinstimmen, durch Gleichsetzen:

$$\beta^2 \cdot \frac{1}{\lambda_l^2} = \frac{1}{\lambda^2}$$

oder

$$\boxed{\lambda = \frac{\lambda_l}{\beta}}, \quad (16)$$

wo

$$\beta = \frac{v}{c} \neq 0.$$

Diese Beziehung (16)¹⁾, die man natürlich sofort auch formal aus (3) herleiten kann, was aber gerade den in Frage stehenden Zusammenhang unaufgeklärt läßt, da man *nur aus* (14) *die Gleichheit von Wellenlängen von lauter für die Elektronenwelle supponierten Lichtquanten* ersieht, ist unser Ziel in dieser Arbeit gewesen²⁾.

¹⁾ Die Beziehung (16) ist von ganz allgemeiner Art wie die Beziehung (1) und gilt für irgend zwei Wellenbewegungen, die durch Beziehungen der Form (2) gegeben sind als:

$$u_1 = \lambda_1 \nu_1, \quad u_2 = \lambda_2 \nu_2.$$

Ist dann $\nu_1 = \nu_2$, so folgt bei Elimination dieser gemeinsamen Schwingungszahl:

$$\frac{u_1}{\lambda_1} = \frac{u_2}{\lambda_2},$$

was im Falle der Elektronenwelle $u_1 = u = c^2/v$, $\lambda_1 = \lambda$, und des ihr supponierten Lichtquants $u_2 = c$, $\lambda_2 = \lambda_l$ gerade unsere Beziehung (16) ergibt. —

²⁾ Wir werden in einer folgenden Arbeit zeigen, daß die Wellenlänge λ der Elektronenwelle stets ein durch die Geschwindigkeit v des Elektrons bestimmtes Vielfaches der universellen, durch (10) gegebenen konstanten Wellenlänge λ_0 ist, was als ein wichtiges Hauptergebnis dieser Untersuchungen angesehen werden muß.

(16) lautet in Worten: *Die Wellenlänge λ der Elektronenwelle ist stets gleich der im Verhältnis $1/\beta = c/v$ vergrößerten Wellenlänge desjenigen Lichtquants, dessen Schwingungszahl ν_l mit der der Elektronenwelle ν übereinstimmt ($\nu_l = \nu$).*

Oder anders gewendet:

Die im Verhältnis $\beta = v/c$ verkleinerte (verkürzte) Wellenlänge der Elektronenwelle ist stets gleich der Wellenlänge desjenigen Lichtquants, dessen Schwingungszahl mit der der Elektronenwelle übereinstimmt.

Diese durch (16) dargestellte Eigenschaft der Elektronenwelle ist aber experimentell direkt faßbar, da λ aus Beugungsversuchen an geritzten Metallgittern gemessen werden kann (vgl. die unter Fußnote 1, S. 213 angeführten experimentellen Arbeiten) und β durch eine Geschwindigkeitsmessung der Elektronen bekannt ist, so daß die Wellenlänge λ_l des mit der Elektronenwelle „natürlich verbundenen“ Lichtquants stets durch Messung und Rechnung explizit angegeben werden kann. Welcher Art dieses Verbundensein von Elektronenwelle und Lichtquant ist, können *nur* die experimentellen Befunde an Elektronenwellen zeigen. Jedenfalls ist hiernach zu vermuten, daß bei Elektronenwellen analoge Effekte wie an Röntgen- und γ -Strahlen auftreten. Diese Eigenschaft mag auch als theoretische Begründung für die schon von de Broglie vermutete (siehe Fußnote 2, S. 216) Auffassung stehen, daß *man es bei Elektronenwellen mit einer hochfrequenten elektromagnetischen Wellenstrahlung zu tun zu haben scheint*, die sich stets mit Überlichtgeschwindigkeit ausbreitet.

Das elektrische Moment einwertiger normaler sekundärer und Isoalkohole

Von **P. C. Mahanti** in Calcutta.

Eingegangen am 16. Dezember 1934.

Für einige einwertige normale sekundäre und Isoalkohole der Fettreihe werden die Dipolmomente gemessen. Ihr Betrag ergibt sich von derselben Größenordnung wie für die normalen primären Alkohole. Daraus geht hervor, daß das Dipolmoment sowohl von der Stellung der Hydroxylgruppe wie auch von der Verzweigung der Kohlenstoffkette im Molekül unabhängig ist.

Einleitung. In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, daß die Größe der Dipolmomente der einwertigen normalen primären Alkohole von der Länge der Kohlenstoffkette im Molekül unabhängig ist. Die Messung wurde bis zum zwölften Glied der aliphatischen Reihe erstreckt. Damit war zum erstenmal das Dipolmoment von Homologen für eine derartig lange Reihe von Kohlenstoffketten gemessen worden. Darüber hinaus zeigte die Messung der Dipolmomente einer weniger aromatischer Alkohole, daß selbst die Einführung eines Phenylrestes das Moment der Hydroxylgruppe nicht beeinflußt. Daraufhin nahm ich mir vor, die Dipolmomente der normalen sekundären und Isoalkohole zu messen. Inzwischen haben andere Forscher Ergebnisse in ähnlicher Richtung gefunden. Da aber die in der vorliegenden Arbeit behandelten Verbindungen von ihnen nicht untersucht wurden, halten wir die Ergebnisse doch einer Veröffentlichung wert. Diese Arbeit wird also über die Messungen der Dipolmomente einiger sekundärer und Isoverbindungen des Propyl-, Butyl- und Amylalkohols berichten. Hinzugefügt sind die Ergebnisse der Messungen an normalem, primärem Amyl- und Heptylalkohol, da mir diese Verbindungen zur Zeit der Veröffentlichung meiner ersten Arbeit nicht zur Verfügung standen.

Tabelle 1.

Verbindung	$\mu \cdot 10^{18}$ elst. Einh.
Isopropylalkohol	1,74 ²⁾
Isobutylalkohol	1,72 ³⁾
Isoamylalkohol	1,76 ³⁾
	1,85 ⁴⁾
	1,62 ²⁾
Dimethyl-Äthylcarbinol	1,83 ³⁾

¹⁾ P. C. Mahanti u. R. N. Gupta, Ind. Journ. Phys. **3**, 467, 1929. —

²⁾ J. D. Stranathan, Phys. Rev. **31**, 653, 1928. — ³⁾ L. Lange, ZS. f. Phys. **33**, 169, 1925. — ⁴⁾ I. J. Krehma u. J. W. Williams, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 2408, 1927.

Vorhandene Daten. Als ich 1930 diese Untersuchung begann, fanden sich in der Literatur einige Daten für einige der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen. Diese sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß die Ergebnisse der verschiedenen Forscher für den Isoamylalkohol nicht übereinstimmen.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung werden im folgenden zusammengestellt.

Versuchsergebnisse. Versuchsanordnung und Meßverfahren waren dieselben, die in einer vorangehenden Arbeit (l. c.) über die Dipolmomente der normalen primären Alkohole beschrieben sind. Damit wurden bei Zimmertemperatur (30° C) die folgenden Daten gefunden (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Verbindung	C_A	d	ε	Verbindung	C_A	d	ε
Isopropylalkohol (CH ₃) ₂ CH OH	0,00	0,872	2,26	Isoamylalkohol (CH ₃) ₂ · CH · CH ₂ · CH ₂ OH	4,38	0,866	2,43
	1,65	0,869	2,32		5,85	0,864	2,48
	2,88	0,867	2,37		7,25	0,863	2,52
	4,52	0,865	2,44	Tertiärer Amylalko- hol (CH ₃) ₂ · C (OH) · C ₂ H ₅	0,00	0,872	2,26
	5,80	0,864	2,49		1,36	0,871	2,30
	7,91	0,863	2,55		3,15	0,870	2,34
Isobutylalkohol (CH ₃) ₂ CH · CH ₂ OH	9,96	0,861	2,60		4,62	0,868	2,38
	0,00	0,872	2,26		6,12	0,866	2,42
	1,52	0,870	2,32	n-Amylalkohol C ₅ H ₁₁ OH	8,34	0,864	2,46
	3,06	0,868	2,38		0,00	0,872	2,26
	5,26	0,866	2,43		1,53	0,870	2,31
	7,10	0,864	2,48		3,10	0,868	2,36
n-sekundärer Butyl- alkohol CH ₃ · CH ₂ · CH (OH) · CH ₃	8,98	0,862	2,54		4,65	0,867	2,41
	0,00	0,872	2,26	n-Heptylalkohol C ₇ H ₁₅ OH	6,23	0,865	2,47
	1,63	0,870	2,31		7,75	0,863	2,53
	3,16	0,868	2,38		0,00	0,872	2,26
	5,32	0,866	2,44		2,41	0,870	2,35
	6,95	0,864	2,48		3,62	0,868	2,40
	8,62	0,862	2,53		4,86	0,866	2,44
Isoamylalkohol (CH ₃) ₂ · CH · CH ₂ · CH ₂ OH	10,22	0,860	2,58		6,15	0,864	2,50
	0,00	0,872	2,26		7,53	0,862	2,55
	1,58	0,870	2,32		9,10	0,860	2,61
	3,15	0,868	2,38				

Diskussion. Die in dieser Untersuchung gefundenen Ergebnisse zeigen deutlich, daß die Dipolmomente der einwertigen normalen sekundären und Isoalkohole, in denen die Kohlenstoffkette verzweigt ist, dieselbe Größenordnung haben wie die der normalen primären Alkohole. Das führt zu dem Schluß, daß die Momente der Alkohole weder durch die Stellung

Tabelle 3.

Verbindung	n_A	d_A	P_A	P''_A	P'_A	$\mu \cdot 10^{18}$
Isopropylalkohol	1,377	0,785	73,12	17,60	55,52	1,64
Isobutylalkohol	1,395	0,802	79,48	23,08	56,40	1,65
n-sekundärer Butylalkohol	1,397	0,810	78,39	22,05	56,34	1,65
Isoamylalkohol	1,407	0,804	82,38	26,96	55,42	1,64
Tertiärer Amylalkohol . .	1,409	0,810	83,28	26,87	56,41	1,65
n-Amylalkohol	1,410	0,815	83,22	26,81	56,41	1,65
n-Heptylalkohol	1,421	0,836	92,57	35,15	57,42	1,66

der Hydroxylgruppe in der Kette noch durch Verzweigung der Kohlenstoffketten beeinflussbar sind; hierdurch wird die in der vorangehenden Arbeit gemachte Annahme bestätigt, daß die durch das permanente Moment des OH-Radikals induzierten Momente zu klein sind, als daß sie jenes meßbar veränderten. Man sollte ja auch, wenn man keinen merkbaren Unterschied zwischen den Momenten von Methyl- und Äthylalkohol findet, keine Änderung im Wert des Dipolmomentes zwischen dem normalen sekundären und den Isoalkoholen mit primärer, sekundärer oder tertiärer Bindung erwarten.

Interessanterweise hat sogar Phenol, das die Hydroxylgruppe im Benzolring enthält, dasselbe Dipolmoment wie ein aliphatischer Alkohol. J. W. Williams¹⁾ fand mit seinen Mitarbeitern unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel für das Dipolmoment

Phenol: $1,63 \cdot 10^{-18}$ elst. Einh. (CS_2 als Lösungsmittel),
 $1,70 \cdot 10^{-18}$ elst. Einh. (C_6H_6 als Lösungsmittel).

Während die Messungen gemacht wurden, erschienen drei Arbeiten, in denen unter anderen einige normale sekundäre und Isoalkohole der höheren Glieder der aliphatischen Reihen untersucht worden sind.

Die erste Arbeit ist die von Smyth und Stoops²⁾ Sie wollten den Einfluß der Lage der Hydroxylgruppe und der Verzweigungen der Kohlenstoffketten des Moleküls auf seine Polarisierung untersuchen und wählten dazu die Isomere des Octylalkohols. Eingehende Messungen waren aber nur am Isopropyl-Butylcarbinol möglich, da in den anderen Fällen nicht genügend Material zur Verfügung stand, um Messungen an Lösungen durchzuführen. Unter Verwendung von Benzol als Lösungsmittel bestimmten sie das Moment des Isopropyl-Butylcarbinols zu $1,62 \cdot 10^{-18}$ elst. Einh.

¹⁾ J. W. Williams, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 2416, 1927; **50**, 94, 1928.

— ²⁾ C. P. Smyth u. W. N. Stoops, ebenda **51**, 3330, 1929.

Die zweite Arbeit stammt von Errera und Sherill¹⁾. Das Ziel ihrer Untersuchung war, den Einfluß festzustellen, den die Lage der polaren Gruppe in aliphatischen Verbindungen auf das Moment ausübt. Um mehrere verschiedene Lagen zur Verfügung zu haben, bestimmten sie die Dipolmomente von vier Isomeren des Heptanols und von drei Isomeren des Pentanols. Auch sie schlossen, daß bei Hydroxylgruppen in unverzweigten Kohlenstoffketten das Dipolmoment von der Lage der polaren Gruppe in der Kette unabhängig ist. Sie geben für die Dipolmomente die folgenden Werte.

Verbindung	$\mu \cdot 10^{18}$ elst. Einh.	Verbindung	$\mu \cdot 10^{18}$ elst. Einh.
n-Heptylalkohol . . .	1,71	n-Amylalkohol	1,65
Methyl-n-Amylcarbinol	1,71	Methyl-Propylcarbinol	1,66
Äthyl-n-Butylcarbinol .	1,71	Diäthylcarbinol . . .	1,64
Dipropylcarbinol . . .	1,70		

Diese Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den in dieser Arbeit gegebenen überein.

Die dritte zu erwähnende Arbeit ist von Smyth und Dornte²⁾. Unter anderen bestimmten sie das Dipolmoment von tertiärem Butylalkohol, gelöst in Heptan und fanden dafür $\mu = 1,65 \cdot 10^{-18}$. Sie bemerkten, daß das Fehlen eines merklichen Unterschiedes zwischen den Momenten von normalem und tertiärem Butylalkohol zu den Momenten der übrigen Alkohole paßt, da zwischen den Werten für Methyl- und Äthylalkohol oder für die der höheren Glieder der Reihe kein nennenswerter Unterschied besteht.

Ich möchte meinem Dank Herrn Prof. P. N. Ghosh gegenüber Ausdruck geben, dafür, daß er mir die Ausführung dieser Untersuchung ermöglicht hat.

Calcutta, Applied Physics Laboratory, University College of Science and Technology, 92, Upper Circular Road.

1) J. Errera u. M. L. Sherill, Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 1993, 1930.
— 2) C. P. Smyth u. W. Dornte, ebenda **53**, 545, 1931.

Das Boyle-Gebiet in der neuen Theorie der Zustandsgleichung.

Von **W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky** und **T. Parfentjew** in Leningrad.

(Eingegangen am 8. Februar 1935.)

Es werden 1. die zweiten Virialkoeffizienten der beiden klassischen Formen der Zustandsgleichung als bei $p = 0$ gegen den Wert Null konvergierende Funktionen und demzufolge 2. statt einer bestimmten Boyle-Temperatur, wobei $\left[\left(\frac{\partial(vp)}{\partial p}\right)_t\right]_{p=0} = 0$ ist, die sämtlichen Grenzverdünnungszustände als zu dem „Boyle-Gebiet“ gehörend betrachtet. Auf der Jacynaschen „Basislinie“ $\Delta v = f(t, p) = 0$, welche das Boyle-Gebiet umfaßt, ändert die Volumenabweichung ihr Vorzeichen. Die vorläufigen Berechnungen zeigen, daß auf Grund der obenerwähnten Ansichten das Versuchsmaterial von 500 bis $-270,52^\circ\text{C}$ und von 0 bis 15000 Atm. für Gase theoretisch zusammengefaßt werden kann.

Nach der alten Theorie der Zustandsgleichung¹⁾ sind die Thomson-Clausius-Onnesschen Virialkoeffizienten A, B, C, D, \dots und bzw. $A_1, B_1, C_1, D_1, \dots$ in den gegenseitig ineinander umwandelbaren²⁾ Formen der Zustandsgleichung

$$vp = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots, \quad (1)$$

die auch die Methode von van der Waals u. a. darstellt, und bzw.

$$vp = A_1 + B_1 p + C_1 p^2 + D_1 p^3 + \dots, \quad (1')$$

die die Methode von D. Berthelot³⁾, M. Jakob-R. Plank, L. Holborn und J. Otto u. a. zusammenfaßt⁴⁾, als Funktionen der Temperatur allein betrachtet. Die Zustände, wobei

$$\left(\frac{\partial(vp)}{\partial p}\right)_t = 0$$

ist, werden als „Boyle-Punkte“ bezeichnet und dabei wird die Temperatur t_B , bei welcher

$$\left[\left(\frac{\partial(vp)}{\partial p}\right)_t\right]_{p=0} = 0 \quad (*)$$

¹⁾ Vgl. z. B. H. Kamerling Onnes, Comm. Leiden Nr. 71 u. 74, 1901; siehe auch W. Thomson, Phil. Transact. **144**, 355, 1854 u. a. — ²⁾ Tzu Ching Huang u. Kuo Cheng Su, Sc. Reports Nat. Tsing Hua Univ. **2**, 37, 1933 u. a. — ³⁾ D. Berthelot, Trav. et Mém. Bur. int. d. Poids et Mes. **13**, 1–113, 1907. — ⁴⁾ Siehe z. B. W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky u. T. Parfentjew, ZS. f. Phys. **89**, 370; **90**, 331; **91**, 353; **92**, 675, 1934; Bull. d. l'Acad. Polon. d. Sc. (A) 1934, S. 375; C. R. Krakau Nr. 8, Okt. 1934.

ist, die „Boyle-Temperatur“ genannt. Im allgemeinen ist für Boyle-Zustände in der alten Theorie auf Grund der Gleichungen (1) und bzw. (1')

$$\left(\frac{\partial(vp)}{\partial p}\right)_t = - \left\{ \frac{B}{v^2} + \frac{2C}{v^3} + \frac{3D}{v^4} + \dots \right\} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t \quad (2)$$

bzw.

$$\left(\frac{\partial(vp)}{\partial p}\right)_t = B_1 + 2C_1 p + 3D_1 p^2 + \dots \quad (2')$$

Bei $p = 0$ — und hiermit für Gaszustände bei $v = \infty$ — ist

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t = - \frac{v^2}{a}, \quad (3)$$

wobei a eine Temperaturfunktion etwa $R\psi$ ist. Freilich spielen die ersten Glieder $-\frac{B}{v^2}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t$ bzw. B auf den rechten Seiten der beiden Gleichungen (2) bzw. (2') die Rolle der „Dominanten“¹⁾ im Vergleich mit den übrigen Gliedern, welche wir „Dissoluenten“ und „Eliminanten“ nennen wollen²⁾. Letztere verschwinden bei $p = 0$ ($v = \infty$) auch bei der klassischen Betrachtungsweise vollständig.

Es ist ferner aus (2) und (2') mit Rücksicht auf (3) im Zustande der Grenzverdünnung

$$\left\{ \left(\frac{\partial(vp)}{\partial p}\right)_t \right\}_{p=0(v=\infty)} = B_1 = \frac{B}{v^2} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t = \frac{B}{a}. \quad (4)$$

Setzt man hier

$$a = R\psi, \quad (5)$$

so folgt

$$B_1 = \frac{B}{R\psi}. \quad (6)$$

¹⁾ W. Jacyna, Bull. d. l'Acad. Polon. (Krakau), im Druck; C. R. Januar 1935, Nr. 1. — ²⁾ Es sind die Zusatzglieder, welche in dem Anwendungsgebiet (vgl. ZS. f. Phys. **92**, 661, 1934, § 1) entweder mit Hilfe z. B. etwaiger Variation der Dominantenkoeffizienten und dergleichen sich kompensieren, d. h. sich in den Dominanten der Zustandsgleichung „auflösen“, oder etwa im Sinne der dynamischen Methode von E. J. Routh (Dynamics of a System of rigid bodies **1**, 342, 1913, 13. Aufl., London) vernachlässigt werden können. Über die Bedeutung der Routhschen Methode vgl. man z. B. das schöne Werk von Herrn Ladislaus Natanson, Porządek Natury, S. 108ff., Krakau 1928; siehe auch W. Thomson und P. G. Tait, Treatise on Naturale Philosophy **1**, 320ff., 1879 u. a.

Deshalb ist die Gleichung (*) der alten Theorie nach nur unter äquivalenten Bedingungen

$$B = 0 \quad (7)$$

bzw.

$$B_1 = 0, \quad (7')$$

also nur bei einigen besonderen Temperaturen t_B erfüllt.

Es liegt jedoch gemäß den neuen Untersuchungen von W. Jacyna¹⁾ u. a. sehr nahe anzunehmen, daß die Virialkoeffizienten B bzw. B_1 in den Gliedern B/v und $B_1 p$ (oder strenger, in den „ersten Dominanten“) der Zustandsgleichung außer von der Temperatur noch vom Volumen bzw. vom Druck, und zwar in solcher Weise abhängen, daß auch diese Koeffizienten selbst bei unbegrenzter Verdünnung etwa gemäß den Formen

$$\begin{aligned} & B_0 e^\eta, \quad \text{wobei} \quad \left. \begin{array}{l} \eta = -\infty, \\ p=0 \ (v=\infty) \end{array} \right\} \\ \text{oder auch} \quad & B'_1 (1 - e^{\eta'}), \quad \text{wobei} \quad \left. \begin{array}{l} \eta' = 0 \\ p=0 \ (v=\infty) \end{array} \right\} \end{aligned} \quad (8)$$

usw. abnehmen.

In diesen allgemeinen Fällen erhalten wir statt (4)

$$\left\{ \left(\frac{\partial (vp)}{\partial p} \right)_t \right\}_{p=0 \ (v=\infty)} = - \left\{ \frac{B}{v^2} - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial B}{\partial v} \right)_t \right\} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_t = \frac{1}{j_t} \left\{ \frac{B}{v} - \left(\frac{\partial B}{\partial v} \right)_t \right\} \quad (9)$$

bzw.

$$\left\{ \frac{\partial (vp)}{\partial p} \right\}_{p=0 \ (v=\infty)} = B_1 + p \left(\frac{\partial B_1}{\partial p} \right)_t, \quad (9')$$

wo

$$j_t = -v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_t$$

den isothermischen Elastizitätskoeffizienten bedeutet. Daraus folgt mit Rücksicht auf (8) unabhängig von der Temperaturbedingung entweder

$$\begin{aligned} & \left\{ \left(\frac{\partial (vp)}{\partial p} \right)_t \right\}_{p=0 \ (v=\infty)} = P e^\eta = 0 \\ \text{oder auch} \quad & \left\{ \left(\frac{\partial (vp)}{\partial p} \right)_t \right\}_{p=0 \ (v=\infty)} = P' (1 - e^{\eta'}) = 0, \end{aligned} \quad (10)$$

wobei P und P' bei $p = 0$ und $v = \infty$ sich in Temperaturfunktionen verwandeln. Der wesentliche Unterschied gegenüber der üblichen Behandlungsweise besteht darin, daß sich die Eigenschaft der Orthogonalität bei $p = 0$

¹⁾ W. Jacyna, ZS. f. Phys. **91**, 349; **92**, 204, 661, 1934 u. a.

zur vp -Achse von einer besonderen „Boyle-Isotherme“ auf beliebige Isothermen im Amagatschen (p, vp) -Diagramm erstreckt.

Diese Verallgemeinerung erscheint auch dann notwendig, wenn wir annehmen, daß bei $p = 0$ bzw. $v = \infty$ die reellen Gase sich in die Carnot-Clapeyron-Avogadroschen Systeme verwandeln, weil auch für letztere (ähnlich wie für „ideale“ Gase) der Joule-Thomson- bzw. der Joule-Effekt vollständig verschwinden und somit auch $\left(\frac{\partial(vp)}{\partial p}\right)_t$ bei $p = 0$ bzw. $v = \infty$ gegen den Wert Null konvergieren muß¹⁾.

Außer der „Nulldrucklinie“ ($p = 0$) gehören dem „Boyle-Gebiet“ noch zwei andere Linien an, nämlich die Linie der „Boyle-Punkte“

$$\left(\frac{\partial(vp)}{\partial p}\right)_t = 0, \quad (11)$$

wobei aber $p \neq 0$ und $vp \neq R\psi$ ist, und die „Basislinie“ oder auch „Kompensationslinie“

$$\Delta v = f(t, p) = 0, \quad (11')$$

wobei $vp = R\psi$ ist unter der Bedingung $p \neq 0$, deren Bedeutung beim Konstruieren der thermodynamischen Zustandsgleichung zuerst von W. Jacyna erfaßt wurde. Die Basislinie, wo die Volumenabweichung²⁾ $\Delta v = f(t, p)$ ihr Vorzeichen ändert, erscheint als eine Begrenzung des Boyle-Gebietes und stellt die Gesamtheit der Zustände dar, wobei man z. B. auf Grund der Polymerisationshypothese³⁾ sich vorstellen kann, daß eine gegenseitige Kompensation des Dissoziations- und Assoziationsvermögens stattfindet oder im allgemeinen die neuen dominierenden Wirkungen bzw. in der Zustandsgleichung die neuen Dominanten auftreten. Es ist durch die Untersuchungen von W. Jacyna gezeigt, daß für Helium, Neon,

¹⁾ Näheres darüber vgl. W. Jacyna, ZS. f. Phys. **92**, 204, 1934 u. a. —

²⁾ Vgl. W. Jacyna u. a., ZS. f. Phys. **89**, 370; besonders **90**, 331, 1934; Berichtigung ebenda **93**, 278, 1934. — ³⁾ In der gegenwärtigen Physik erhielt diese Hypothese sehr verschiedene Fassungen. Beim flüssigen Zustand ist sie in einer interessanten Konzeption, in der sogenannten „Cybotactic-Hypothese“, enthalten (vgl. z. B. R. D. Spangler, Phys. Rev. **46**, 698, 1934; auch G. W. Stewart, Journ. Chem. Phys. **2**, 147, 1934; C. A. Bentz u. G. W. Stewart, Phys. Rev. **46**, 703, 1934 u. a.). Dieser Hypothese gemäß sind die Flüssigkeiten *nicht homogen* und wenigstens in der Nähe des kritischen Zustandes bilden die Gruppen von ähnlicher kristallinischer Struktur sogenannte „cybotactische Moleküle“. Diese Ansichten sind experimentell am Äthyläther im Jahre 1934 von R. D. Spangler u. a. bestätigt worden.

Argon, Wasserstoff, Sauerstoff, Luft und einige andere Gase die Basislinie eine „aperiodische“ Form

$$p^x - n\psi e^{-m\psi} = 0 \quad (12)$$

hat, wobei x einen Bruch bezeichnet, dessen Wert etwa zwischen $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{3}$ liegt, n , m konstante Größen sind und ψ die Kelvin-Temperatur bedeutet. Daraus kann man schließen, daß auch die Linie der Boyle-Punkte (11) keine Parabel ist, wie es in der klassischen Theorie seit H. Amagat¹⁾ angenommen wird, sondern der Jacynaschen Basislinie (12) ähnlich ist. Es ist — soweit man auf Grund der vorläufigen Berechnungen schließen kann — durch die Jacynaschen Untersuchungen die Möglichkeit eröffnet, das ganze uns experimentell bekannte Zustandsbereich im gasförmigen Zustande von 500 bis $-270,52^\circ\text{C}$ und von 0 bis 15000 Atm., d. h. die Versuche von Olszewski, Chappuis, Kamerlingh Onnes, Holborn und Schultze, Henning und Heuse, Holborn und Otto, Bridgman, Keyes u. a. über Volumenenergie und die Versuche von Olszewski, Witkowski, Scheel und Heuse, Hausen, Roebuck u. a. über die kalorischen Größen in einer Zustandsgleichung $vp = R\psi + pf(t, p)$ zusammenzufassen.

Leningrad, Januar 1935.

¹⁾ E. H. Amagat, Ann. chim. phys. **29**, 68, 1893.

Berechnung einiger neuen Atomformfaktoren.

Von Béla v. Sz. Nagy in Szeged.

(Eingegangen am 16. Februar 1935.)

In einem Artikel in dieser Zeitschrift¹⁾ habe ich ein Verfahren gegeben, mittels dessen man approximative Atomformfaktorkurven beliebiger, genügend viele Elektronen enthaltenden Atome und Ionen auswerten kann. Dort habe ich auch eine Reihe von Beispielen ausgerechnet. Ich gebe hier in der Tabelle 2 eine Fortsetzung davon. Ich führe auch die F_0 -Werte von Fe^{+++} , Rb^+ , Cs^+ , X , Au^+ auf, weil diese in der genannten Arbeit leider einige Rechen- bzw. Druckfehler enthielten; die berichtigten Ziffern sind kursiv gedruckt²⁾. Die Tabelle 1 enthält ausführlich die F_0 -Werte von Cs. Diese Tabelle kann man zur Auswertung der F_0 -Kurve eines beliebigen neutralen Atoms mit der Ordnungszahl Z benutzen, denn diese steht mit der F_0 -Kurve von Cs ($Z = 55$) in folgender Beziehung³⁾:

$$F_0^{(Z)}\left(\frac{\sin \Theta}{\lambda}\right) = \frac{Z}{55} F_0^{(55)}\left(\left(\frac{55}{Z}\right)^{1/3} \frac{\sin \Theta}{\lambda}\right).$$

Tabelle 1. F_0 -Werte von Cs.

$\frac{\sin \Theta}{\lambda}$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
F_0	55	51,8	46	40,1	34,6	30,2	26,6	23,7	21,1	19	17,2

$\frac{\sin \Theta}{\lambda}$	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2
F_0	15,7	14,4	13,3	12,3	11,5	10,6	9,7	9,2	8,6	8,1

¹⁾ B. v. Sz. Nagy, ZS. f. Phys. **91**, 105, 1934. — ²⁾ Ich möchte hier noch einige Druckfehler der oben genannten Arbeit berichtigen. Man muß in der Formel (1) den Integranden mit r^{-1} , in Formel (2) die rechte Seite mit r^2 , in Formel (3) im ersten Integral mit r multiplizieren. Man hat auch in der zweiten Hälfte der Tabelle 2 statt s_1, s_2, s_3, s_4 richtig s_0, s_1, s_2, s_3 zu lesen. —

³⁾ Siehe a. a. O.

Tabelle 2.

$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1	1,2	1,3
Fe ⁺⁺⁺	23	21,5	18,8	16,1	13,7	11,8	10,2	9,2	8,2	7,2	6,5	5,9	5,4	5
Co	27	24,8	21	17,5	14,7	12,6	10,8	9,4	8,3	7,5	6,7	6,1	5,6	5,1
Ni	28	25,8	21,9	18,2	15,4	13,2	11,35	9,9	8,75	7,8	7	6,4	5,9	5,35
Cu	29	26,8	22,7	19	16	13,7	11,9	10,4	9,1	8,2	7,4	6,7	6,1	5,6
Zn	30	27,7	23,6	19,8	16,7	14,3	12,4	10,9	9,55	8,5	7,7	7,1	6,4	5,9
As	33	30,6	26,3	22	18,8	16,1	14	12,2	10,8	9,65	8,8	8	7,3	6,7
Rb ⁺	36	33,8	29,4	25,2	21,4	18,6	16,2	14,4	12,8	11,5	10,4	9,4	8,5	7,8
Ag ⁺	46	43,4	38,2	33,2	28,6	24,9	21,9	19,2	17,3	15,5	14	12,9	11,8	11
Cd	48	45	39,6	34,25	29,5	25,6	22,5	19,9	17,7	15,9	14,4	13,1	12	11,2
Sn	50	47	41,5	36	30,9	27	23,6	21	18,7	16,8	15,2	13,9	12,7	11,8
Sb	51	48	42,4	36,8	31,6	27,55	24,2	21,5	19,2	17,2	15,6	14,2	13	12,1
Te	52	49	43,3	37,6	32,4	28,25	24,85	22,1	19,7	17,6	15,9	14,6	13,3	12,4
X	54	50,9	45	39,4	33,8	29,6	26	23	20,7	18,7	16,8	15,4	14	13
Cs ⁺	54	50,9	45,2	39,6	34,6	30	26,3	23,4	20,8	18,9	17,2	15,7	14,4	13,2
Ta	73	69,3	62,6	55,2	48,4	42,5	37,9	33,9	30,4	27,5	24,7	22,8	21	19,4
Ir	77	73,1	66,4	58,6	51,4	45,9	40,5	36,1	32,6	29,4	26,8	24,5	22,6	20,9
Pt	78	74,2	67,4	59,5	52,2	46,2	41,1	36,9	33,2	30,1	27,2	24,8	23	21,2
Au ⁺	78	74,8	67,4	60	53	46,8	41,5	37	33,5	30,4	27,6	25,5	23,4	21,6
Au	79	75	68,2	60,4	53,2	46,8	41,7	37,4	33,8	30,4	27,6	25,3	23,3	21,6
Hg	80	76,1	69,2	61,3	53,9	47,5	42,4	37,9	34,4	31	28,1	25,7	23,7	22
Pb	82	78,1	71	63	55,5	49	43,7	39,1	35,4	31,9	29,1	26,6	24,4	22,7
Bi	83	79	72	63,8	56,2	49,8	44,2	39,7	35,9	32,4	29,5	27	24,9	23,1

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung in Stuttgart.)

Zur Deutung der Hume-Rotheryschen Regel für intermetallische Verbindungen.

Von U. Dehlinger in Stuttgart.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Februar 1935.)

Nach Jones sind in der γ -Phase (z. B. Cu_5Zn_8) die Blochschen Wellen der ersten Zone bei der experimentellen Valenzelektronenzahl annähernd vollständig mit Elektronen besetzt; eine Rechnung nach derselben Methode ergibt nun, daß das noch besser für die hexagonale ϵ -Phase (CuZn_3) gilt, während in der hochsymmetrischen β -Phase (CuZn) die experimentelle Elektronenzahl zur vollständigen Besetzung nicht ausreicht. (Wie bei allen einfachen Translationsgittern würde sich auch hier die Zahl von zwei Elektronen pro Atom ergeben.) Dem scheint die experimentelle Tatsache zu entsprechen, daß die β -Phase nur bei höherer Temperatur stabil ist. Beides führt zu der schon früher vorgeschlagenen freien Rotation der Ladungsverteilung, wonach in der kubisch innenzentrierten β -Phase ein Elektron auf zwei Atome zwischen einem Atom und nur einem seiner acht Nachbarn eine bindende Bahn beschreibt, diese Bahn aber im Laufe der Zeit regellos auf jeden der Nachbarn übergeht. Elektrostatistische Überlegungen zeigen, daß diese Struktur nur bei ungefähr $3/2$ Valenzelektronen pro Atom stabil ist. Die Umwandlungsmöglichkeiten bei Temperaturänderung und bei Einführung weiterer Kräfte werden erörtert, ebenso die Darstellung der Verhältnisse im Blochschen Raum.

I. Die Beschreibung nach Jones. Von H. J. Jones¹⁾ wurde die Elektronenkonfiguration der Hume-Rotheryschen Phasen vom Typus des γ -Messings²⁾ (Cu_5Zn_8) im Blochschen k -Raum³⁾ beschrieben. Er beweist allgemein, daß die erste Unstetigkeitsfläche in diesem Raume von denjenigen Netzebenen des Gitters gebildet wird, an welchen auch die ersten starken Röntgenreflexionen erfolgen; somit kann er die Zahl der Blochschen Wellen und damit auch die Zahl der Elektronen angeben, die in dem Gitter vorhanden sein können, wenn der k -Raum gerade bis zur ersten Unstetigkeitsfläche aufgefüllt ist. Für das γ -Gitter, dessen kubische Grundzelle durch eine Verzerrung von 27 einfach innenzentrierten Zellen entsteht und

¹⁾ H. J. Jones, Proc. Roy. Soc. London (A) **144**, 225, 1934. — ²⁾ Zusammenfassende Darstellung z. B.: U. Dehlinger, *Ergebn. d. exakt. Naturwissensch.* **10**, 325, 1931; G. Masing, *Handb. d. Metallphys.*, Bd. I, Leipzig 1935. — ³⁾ Siehe besonders A. Sommerfeld u. H. Bethe, *Handb. d. Phys.* XXIV/2, 2. Aufl. Der k -Raum ist ein reziprokes Gitter, in dem Wellenrichtung und Wellenlänge der Eigenfunktionen der äußersten Elektronen des Metalls dargestellt sind. An den Unstetigkeitsflächen ändern sich die Energieterme sprunghaft.

52 Atome enthält, und dessen erste stärkere Röntgenreflexionen die Indizes (330) und (411) tragen, kommt er so auf eine Besetzung von 89 Elektronen pro Zelle. Nach der experimentellen Hume-Rotheryschen Regel sind im γ -Gitter im Mittel 84 Elektronen pro Zelle (1,62 pro Atom) vorhanden; es ergibt sich also, daß der k -Raum bis zur ersten Unstetigkeitsfläche fast voll aufgefüllt ist. Dies führt nach Jones zu einer Verstärkung des Diamagnetismus und des (positiven) Hall-Effekts, was mit der experimentellen Erfahrung in gutem Einklang steht.

Es liegt nahe, diese Rechnungen auch für die anderen Hume-Rotheryschen Gitter zu versuchen. Wir betrachten zunächst das *kubisch innen-zentrierte β -Gitter*, das erfahrungsgemäß auftritt, wenn die Elektronenzahl pro Atom ungefähr $\frac{3}{2}$ ist. Die erste Röntgenreflexion im innenzentriert kubischen Gitter findet an den Ebenen (110) statt, die erste Zone des k -Raumes wird also begrenzt von einem Rhombendodekaeder, dessen Flächen vom Nullpunkt den Abstand $\frac{1}{2}\sqrt{2}$ haben, wenn die Würfelkantenlänge des Gitters gleich 1 gesetzt wird (Schnitt in Fig. 2). Der Inhalt dieses Rhombendodekaeders ist gleich 2, es entspricht genau der ersten plus der zweiten Brillouinschen Zone¹⁾. Wir können also bis zur ersten Unstetigkeit im k -Raum des innenzentriert kubischen Gitters vier Elektronen unterbringen, also pro Atom zwei Elektronen. Diese Zahl ist also wesentlich größer als es der Erfahrung entspricht, sie ist sogar größer als die für die γ -Phase gültige Zahl von 1,62. Nach der Methode von Jones würde sich also ergeben, daß bei $\frac{3}{2}$ Elektronen pro Atom sich leichter die γ -Phase bildet als eine innenzentriert kubische Phase.

Bei einem *flächenzentriert kubischen Gitter* haben wir als Begrenzung des k -Raumes nach Jones die Oktaederebenen im Abstand $\frac{1}{2}\sqrt{3}$ sowie die Würfelflächen zweiter Ordnung im Abstand 1 zu nehmen. Der Rauminhalt wird viermal so groß wie der des Einheitswürfels, so daß wir auf jedes der vier Atome der Grundzelle zwei Elektronen bis zur ersten Unstetigkeit des k -Raumes einbauen können, also ebensoviel wie beim innenzentriert kubischen Gitter.

Offenbar ergibt sich diese Zahl von zwei Elektronen pro Atom für *alle* diejenigen Gitter, die sich als einfache *Translationsgitter* darstellen lassen. Bauen wir nämlich in ein einfaches Gitter ein weiteres Atom pro Zelle so ein, daß z. B. eine Grundtranslation halbiert wird, so wird die Zahl der Bloch-schen Wellen, die in diese Translationsrichtung fallen, verdoppelt, gleichzeitig aber auch die Zahl der Atome. Die Zahl der Wellen pro Atom bleibt

¹⁾ L. Brillouin, Quantenstatistik. Berlin 1931.

also unverändert; weiterhin können wir dann die Achsenwinkel verändern, ohne daß die Zahl der Blochschen Wellen geändert wird.

Bauen wir dagegen ein Atom in eine Lage mit vollständig irrationalen (bezogen auf die Grundtranslationen) Koordinaten ein, so wird die Zahl der möglichen Blochschen Wellen dadurch nicht geändert, wohl aber die Zahl der Atome pro Zelle um 1 vergrößert. Der Inhalt der ersten Zone des k -Raumes, pro Atom gerechnet, wird dadurch also auf die Hälfte verkleinert. Ist die Lage des neu eingebauten Atoms aber so, daß dadurch wenigstens ein Teil der Gittertranslationen halbiert wird, so werden wenigstens in diesen Richtungen neue Blochsche Wellen entstehen können, die Zahl der Elektronen pro Atom liegt jetzt zwischen 1 und 2.

Die hexagonale dichteste Kugelpackung läßt sich, da die Atome nicht in Symmetriezentren liegen, sicher nicht als einfaches Translationsgitter darstellen. Die ersten Röntgenreflexionen, die nach Jones den k -Raum begrenzen, stammen hier von den Netzebenen (100), (002) und (101). In Fig. 1 sind die ersten Punkte des reziproken Gitters und die durch sie gehenden, auf den vom Nullpunkt gezogenen Vektoren senkrecht stehenden begrenzenden Netzebenen eingetragen. Wie eine leichte Rechnung ergibt, ist das Volumen der in Fig. 1 dargestellten Zone im Verhältnis zu der durch (100) und (001) begrenzten Zone eines einfach hexagonalen Gitters, die zwei Elektronen pro Grundzelle aufnehmen könnte, gleich

$$V = 2 - \frac{3}{4} \left(\frac{a}{c} \right)^2 \left[1 - \frac{1}{4} \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right],$$

und für einen Wert des hexagonalen Achsenverhältnisses c/a von $2\sqrt{\frac{2}{3}} = 1,63$ gibt das

$$V = 1,746.$$

Wir können daher auf jedes der zwei Atome der Grundzelle 1,746 Elektronen bis zur ersten Unstetigkeit im k -Raum einbauen. Diese Zahl ist genau gleich derjenigen, die experimentell nach der Hume-Rotheryschen Regel für

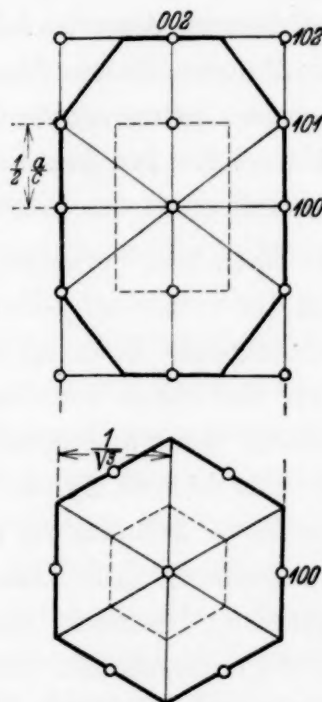


Fig. 1. Erste Zone des k -Raums einer hexagonalen Kugelpackung. Die eingezeichneten Punkte bilden das reziproke Gitter.

die hexagonale dichteste Kugelpackung (sogenannte ε -Phase) gefordert wird. Die Auffüllung der ersten Zone ist hier sogar besser als für die γ -Phase.

Denken wir uns die ein Atom umgebenden Nachbarn erster Sphäre sämtlich aus ihren Lagen verschoben und in Lagen mit irrationalen Parametern gebracht, so müssen wir dieses neue Gitter durch eine einfach hexagonale Grundzelle mit der doppelten Basiskantenlänge beschreiben und die erste Zone des k -Raumes verkleinert sich auf den in Fig. 1 gestrichelt angedeuteten Raum. Man kann also sagen, daß die außerhalb dieses Gebietes liegenden Terme gerade die regelmäßige Umgebung eines Atoms bestimmen, während die um den Ursprung des k -Raumes herumliegenden Terme den Zusammenhalt des Gitters in zweiter und höherer Sphäre besorgen.

Nach dem Vorhergehenden kann man im Falle der hexagonalen ε -Phase und der kubischen γ -Phase die Jonessche Beschreibung als eine vorläufig befriedigende Deutung der Hume-Rotheryschen Regel ansehen, wenn auch der kleine Füllungsdefekt im letzteren Falle noch einer Erklärung bedarf. Ganz anders ist es aber bei der kubisch innenzentrierten β -Phase, die eine höhere Symmetrie besitzt als die beiden erstgenannten Gitter; hier ist der k -Raum nur zu $3/4$ mit Elektronen aufgefüllt und die Jonessche Beschreibung gibt keinerlei Anhaltspunkte dafür, warum gerade diese Besetzung besonders stabil sein sollte. Wie vom Verf. mehrmals betont wurde, unterscheiden sich *experimentell* die β -Phasen von den beiden anderen betrachteten dadurch, daß sie vorzugsweise, wahrscheinlich sogar ausschließlich bei höheren Temperaturen stabil sind und sich bei tieferen Temperaturen in weniger symmetrische Gitter umwandeln. Diese Tatsache gibt einen Hinweis darauf, daß das Auftreten der β -Phasen etwas anders zu erklären ist als das der ε - und γ -Phasen.

II. Beschreibung durch einzelne Bindungen. In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde die Elektronenkonfiguration der Hume-Rotheryschen Phasen von einem andern Ausgangspunkt aus beschrieben. Es wurde dort versucht, den einzelnen Elektronen bestimmte Bindungsrichtungen zuzuweisen, deren Betätigung für die Aufrechterhaltung des Gittertyps notwendig erschien. Dazu mußte man diese Bindungen abzählen; im Falle des kubisch innenzentrierten Gitters der β -Phase ergab sich so z. B. leicht, daß man für die Bindung der ein Atom umgebenden acht Nachbarn erster Sphäre entweder eine kugelsymmetrische Anziehung braucht, für die eine ganze Zahl von Elektronen pro Atom nötig ist, oder acht einzelne Bindungen. Dazu kommt dann noch die Bindung der Nachbarn zweiter und höherer Sphäre, wozu

¹⁾ U. Dehlinger, ZS. f. phys. Chem. (B) **22**, 45, 1933.

man wieder mindestens ein Elektron pro Atom braucht. Auch durch diese Abzählung ergab sich also ebenso wie nach der Jonesschen Methode, daß in der β -Phase die experimentell gefundene Elektronenzahl nicht genügt, um auch nur die Bindungen erster Sphäre mit einzelnen Elektronen zu besetzen. So kam man zu der Annahme, daß hier ein Elektron pro Atom im Elektronengas die Bindung höherer Sphäre besorgt, während ein Elektron auf je zwei Atome sich auf einer diesen beiden Atomen gemeinsamen Bahn bewegt und so die nächstbenachbarten Atome besonders fest bindet. Die Richtung dieser Bindung sollte dann in jedem Augenblick regellos von einem zum andern der acht gleichwertigen Nachbarn übergehen; der infolge dieser freien Rotation in der freien Energie der Phase auftretende Entropiebetrag sollte die Beschränkung ihrer Stabilität auf hohe Temperaturen erklären.

Im folgenden soll nun noch die Tatsache verständlich gemacht werden, daß diese Elektronenkonfiguration ein innenzentriertes und nicht etwa ein flächenzentriertes kubisches Gitter zur Folge hat, was sich nach Abschnitt I mit Hilfe des k -Raumes nicht verstehen läßt. Wir gehen dazu aus von der Erfahrung, daß beim Übergang von einer Modifikation zur andern im metallischen Gebiet mit guter Annäherung die Dichte konstant bleibt; offenbar wird die Dichte wesentlich von den in der Mitte des k -Raumes gelegenen Termen bestimmt, die unabhängig von der speziellen Koordinationszahl sind und hauptsächlich eine Bindung der Atome in zweiter und höherer Sphäre besorgen. Wenn wir aber bei konstant gehaltener Dichte die Koordinationszahl verringern, z. B. beim Übergang flächenzentriert nach innenzentriert von 12 auf 8, so muß aus geometrischen Gründen der Atomabstand erster Sphäre um einige Prozente abnehmen. Dieser Abstandsverringern sucht die abstoßende Kraft zwischen den Atomen entgegenzuwirken; ist sie genügend klein, dann ist ein innenzentriertes Gitter stabiler als ein flächenzentriertes. Dies ist offenbar der Fall der Alkalimetalle. Anders ist es bei den Metallen erster Art (Eisen- und Platinmetallen, sowie Ag, Cu, Au); hier bewirken die d -Elektronen, die eine noch nicht vollkommen abgeschlossene Schale bilden, eine starke Anziehung zwischen den unmittelbar benachbarten Atomen, welche die Wirkung der äußersten Elektronen (Valenzelektronen) auf die Nachbarn zweiter Sphäre überwiegt (und welche im übrigen für die starke Abstandsverminderung und Schmelzpunktserhöhung usw. gegenüber den Alkalimetallen verantwortlich zu machen ist). Daher sucht hier jedes Atom möglichst viele Nachbarn erster Sphäre um sich zu versammeln, von welchen jeder mit einem Elektron aus dem nicht abgeschlossenen Atomrumpf gebunden wird; so entsteht das

flächenzentriert kubische Gitter bei allen Metallen erster Art mit Ausnahme der ferromagnetischen, bei welchen besondere Verhältnisse vorzuliegen scheinen.

Mischt man nun zu einem solchen Metall erster Art, z. B. zu Cu, das ein Elektron pro Atom zum Valenzelektronensystem beiträgt, ein Metallatom zweiter Art, z. B. Zn, zu, so wird zunächst die allgemeine Anziehung der Atome erster Sphäre abgeschwächt, was man an der dabei eintretenden Gitteraufweitung erkennt. Außerdem trägt das Zn zwei Elektronen pro Atom zum Valenzelektronensystem bei, wodurch Gesamtvalenzelektronenzahlen zwischen Eins und Zwei entstehen; daher tritt die zu Anfang dieses Abschnittes besprochene besondere Bindung eines Nachbaratoms durch ein einzelnes Valenzelektron ein. Die dadurch hinzukommende Energie ist unmittelbar nicht von der Koordinationszahl abhängig, da ja immer nur eines der koordinierten Atome gebunden werden kann; es wird daher das Gitter bevorzugt werden, bei welchem der Atomabstand am kleinsten ist, und das ist bei konstant gehaltener Dichte das Gitter mit der kleinsten Koordinationszahl. Bei tiefen Temperaturen, bei welchen die Entropie in der freien Energie noch keine Rolle spielt, werden daher Strukturen mit sehr kleiner Koordinationszahl, unter Umständen mit nur paarweiser Verknüpfung der Atome entstehen, was von der experimentellen Erfahrung bestätigt wird; bei höheren Temperaturen wird die infolge der freien Rotation der Bindungsrichtung größere Entropie der höher symmetrischen Gitter zur Wirksamkeit kommen und daher das innenzentriert kubische Gitter auftreten. Bei den höchsten Temperaturen schließlich könnte auch das flächenzentriert kubische Gitter stabil sein, wenn die infolge der Vergrößerung des Abstandes erster Sphäre auftretende Verringerung der Bindungsenergie durch die Vergrößerung der Rotationsentropie vom Wert $R \ln 8$ auf $R \ln 12$ kompensiert wird.

Die ebenfalls innenzentriert kubische Phase CuPd, welche zur Gruppe der Legierungen der Metalle erster Art untereinander gehört, unterscheidet sich entsprechend dem oben Gesagten von den Hume-Rotheryschen β -Phasen (Legierungen zwischen Metallen erster und zweiter Art) dadurch, daß die allseitige Anziehung der Atomrümpfe im Verhältnis zu der Wirkung der einzelnen Bindungselektronen¹⁾ noch wesentlich stärker ist. Deshalb sind hier die Gitter mit kleiner Koordinationszahl weniger stabil als im Hume-Rotheryschen Falle, und wir erhalten den dort bei sehr hohen

¹⁾ Von welchen ein halbes pro Atom eine freie Rotation ausführt, siehe U. Dehlinger, ZS. f. phys. Chem. (B) **22**, 45, 1933.

Temperaturen zu erwartenden Übergang des innen-zentrierten in das flächen-zentrierte Gitter noch bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen.

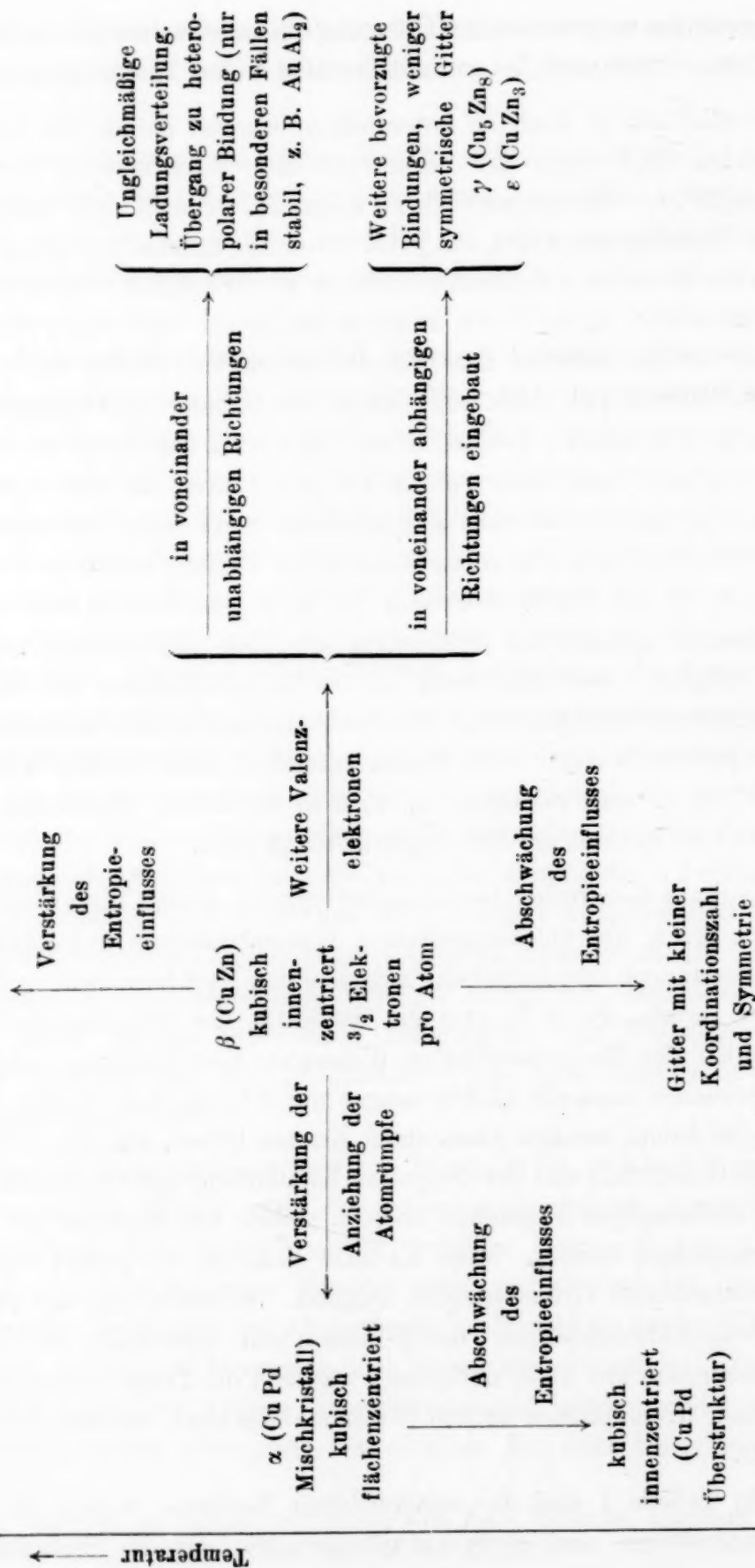
Schließlich ist noch zu untersuchen, wieweit gerade die Zahl von $\frac{3}{2}$ bindenden Elektronen pro Atom mit den beschriebenen Verhältnissen verknüpft ist. Wie geometrisch zu sehen ist, braucht man mindestens ein halbes Elektron pro Atom, um jedes Atom mit mindestens einem Nachbarn durch ein besonderes bindendes Elektron zu verknüpfen. Dabei bewegt sich das Elektron z. B. bei CuZn zwischen einem Cu- und einem Zn-Atom hin und her, so daß zeitweise das Cu-Atom neutral ist. Hätten wir mehr als ein halbes Elektron pro Atom auf solchen voneinander unabhängigen Bahnen, so würde sich negative Ladung in der Nähe eines Cu-Atoms anhäufen. Dies würde zu einer mehr heteropolaren Bindung führen, die aber wohl nur dann stabiler ist als die räumlich ausgeglichene metallische Ladungsverteilung, wenn einzelne Atome besondere Neigung zur Bildung negativer Ionen haben, was z. B. bei der Flußspatstruktur des AuAl_2 der Fall zu sein scheint. Im allgemeinen metallischen Fall ist es also aus elektrostatischen Gründen nicht möglich, wesentlich mehr als ein halbes Elektron pro Atom in das innen-zentriert kubische Gitter so einzubauen, daß es eine besondere Bindung erster Sphäre besorgt; statt dessen entstehen dann weniger symmetrische Gitter, die γ - und ϵ -Phasen, in welchen die neuen Elektronen nach Abschnitt I an ganz neuen Bindungen beteiligt sind.

Wie aus dem früher Gesagten hervorgeht, genügt diese Bindung erster Sphäre nicht, um die besprochenen Gitterstrukturen aufrechtzuerhalten; wir müssen noch eine Anziehung zwischen den Nachbarn zweiter und höherer Sphäre haben, die z. B. erst die Stabilität des innen-zentrierten Gitters gegenüber der flächen-zentrierten dichtesten Kugelpackung aufrechterhält. Wir brauchen dazu ein Elektronengas mit Blochschen Wellen, die mindestens bei jedem zweiten Atom einen Knoten haben, also den k -Raum eines Translationsgitters mit der doppelten Kantenlänge gerade ausfüllen, und zu ihrer vollständigen Besetzung nach I. gerade ein Elektron pro Atom des ursprünglichen Gitters. Mehr als diese Zahl ist vermutlich wiederum aus elektrostatischen Gründen nicht möglich. So ergibt also die Betrachtung der Stabilitätsverhältnisse der β -Phasen mit Sicherheit, daß mindestens $\frac{3}{2}$ Elektronen pro Atom nötig sind, während die Frage, warum bei höheren Valenzelektronenzahlen andere Gitter stabiler sind, weiterer Untersuchung bedarf.

In Tabelle 1 sind die verschiedenen Einflüsse, welche als Folge von Konzentrations- und Temperaturänderungen auf die Stabilität der be-

Tabelle 1.

Kubisch flächenzentriertes Gitter
(nicht beobachtbar)



trachteten Gitterformen einwirken, durch Pfeile dargestellt. Wie man sieht, steht das so konstruierte allgemeine Zustandsdiagramm durchaus im Einklang mit der experimentellen Erfahrung.

III. Beschreibung der β -Phase im k -Raum. In den einfachen Translationsgittern fallen die Koordinationsrichtungen, d. h. die Richtung von einem Atom zu seinen nächsten Nachbarn, stets mit Richtungen von Blochschen Wellen zusammen; in anderen Gittern trifft dies im allgemeinen nicht zu. Im ersteren Falle kann man daher immer diejenigen Terme, die unmittelbar zwei Atome aneinander binden, mit bestimmten Blochschen Wellen identifizieren. Daher können wir die oben beschriebene Elektronenkonfiguration der β -Phasen auch in einem Blochschen k -Raum abbilden.

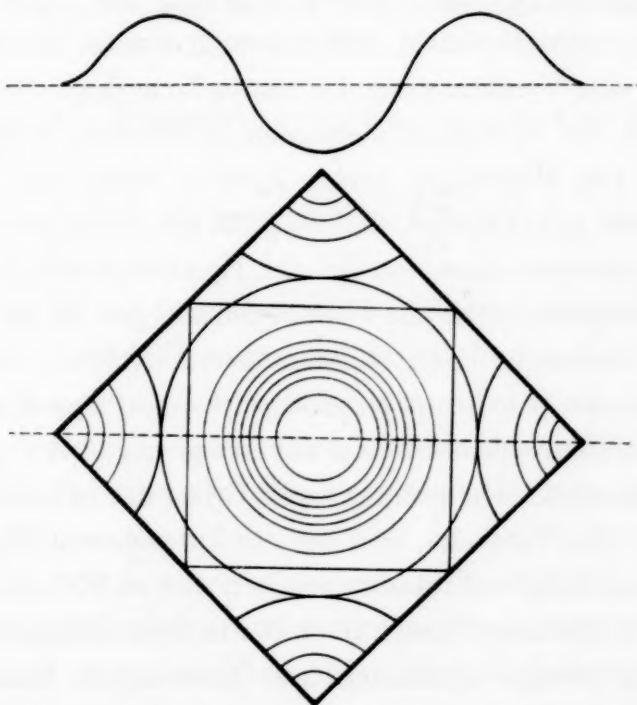


Fig. 2. Schnitt durch die erste Zone des k -Raums eines innenzentriert kubischen Gitters und schematischer Verlauf des Energieniveaus in derselben. Das dünn eingezeichnete Quadrat zeigt die Lage der ersten Zone des entsprechenden einfach kubischen Gitters.

Der k -Raum für das innenzentriert kubische Gitter wurde schon oben beschrieben. Diejenigen Wellen, die in den Koordinationsrichtungen liegen und deren Wellenlänge gerade das Doppelte des Atomabstandes ist, haben ihre Bildpunkte in den Ecken der Fig. 2. Wenn diese Wellen eine besonders starke Bindung ausüben, so liegen die ihnen entsprechenden Terme tiefer als die übrigen; daher entsteht in der in Fig. 2 eingezeichneten Ecken je eine Mulde in der Energieverteilung. Diese Mulden können aber nicht alle zugleich mit Elektronen besetzt sein; das würde nach dem oben Gesagten

zur Folge haben, daß sich an der Stelle eines Atoms zu viele Elektronen anhäufen. So wird die Richtung, deren Energiemulde ausgefüllt ist, im Laufe der Zeit wechseln.

Nachdem wir so ein Bild von der Elektronenkonfiguration der β -Phase im k -Raum gewonnen haben, können wir auch in dieser Darstellung den Übergang zu weniger symmetrischen Gittern elektronentheoretisch erklären: Beim Übergang zu tieferen Temperaturen verliert das Entropieglied in der freien Energie seine Wirksamkeit, es wird daher eine Konfiguration, in der dauernd eine der acht Mulden der Fig. 2 aufgefüllt bleibt und in der daher diese Bindungsrichtung vor den andern bevorzugt ist, stabiler sein als die hochsymmetrische. Die Bevorzugung dieser Bindungsrichtung hat aber eine Annäherung der Atome in dieser Richtung zur Folge, also eine Verringerung der Koordinationszahl, und dies nach dem im Abschnitt I Gesagten im allgemeinen eine Verkleinerung der ersten Zone des k -Raumes, gerechnet pro Atom. Die zur Verfügung stehenden Elektronen betätigen die größtmögliche Zahl von Bindungen erster Sphäre, wenn die erste Zone des k -Raumes so klein geworden ist, daß sie ganz ausgefüllt ist; so entstehen die sehr kleinen Koordinationszahlen bei der Elektronenzahl $3/2$ und bei tiefer Temperatur. Vergrößern wir die Elektronenzahl pro Atom unter Aufrechterhaltung der Forderung nach vollständiger Auffüllung, so muß die erste Zone des k -Raumes pro Atom vergrößert werden, was das Auftreten von etwas höher symmetrischen Gittern zur Folge hat; bei $7/4$ Elektronen erhalten wir so das schon sehr symmetrische Gitter der hexagonalen dichtesten Kugelpackung. Die Tatsache, daß bei der kubischen γ -Phase nach Jones der k -Raum noch nicht vollständig, sondern nur zu 95 % aufgefüllt ist, läßt vermuten, daß auch diese Phasen noch bei tieferen Temperaturen eine Umwandlung in ein weniger symmetrisches Gitter zeigen können.

Berechnung der Energie und der Elastizitätskonstanten einiger heteropolaren Kristalle.

Von V. Ždanow, A. Erschow und G. Galachow in Tomsk.

(Eingegangen am 4. Februar 1935.)

Es wurden auf Grund der Wellenmechanik die Energie und die Elastizitätskonstanten einiger Alkalihalogenidkristalle berechnet, dabei wurde eine Annahme über die gegenseitige Kompensation der Polarisationskräfte und der Austauschkräfte zweiter Ordnung gemacht. Zur Rechnung wurden Eigenfunktionen und effektive Quantenzahlen benutzt, die von Slater nach der „self-consistent field“-Methode ermittelt wurden. Die Rechnungsergebnisse sind tabellarisch angegeben und stehen in befriedigendem Einklang mit den experimentellen Daten in den Fällen, wo die letzteren vorliegen.

Der „klassische“ Bornsche Ausdruck für die Energie der heteropolaren Kristalle

$$U = -\frac{ke^2}{r} + \frac{\beta Q}{r^n} \quad (1)$$

ergibt bekanntlich Werte, die mit den experimentellen Ergebnissen gut übereinstimmen in allen Fällen, wo das Zusatzglied in (1), welches dieser Formel einen halbempirischen Charakter gibt, klein gegen das Hauptglied ist. Dabei wird gewöhnlich angenommen, daß die Größe Q von r unabhängig ist. Wo aber diese Zusatzenergie eine bedeutende Rolle zu spielen beginnt, wird die Annahme über die Unabhängigkeit der Größe Q von r nicht bestätigt, und die a priori gleichwahrscheinlichen Ansätze für diese Abhängigkeit führen gewöhnlich zu sehr verschiedenen Resultaten, was z. B. aus der Bornschen Berechnung der Elastizitätsmoduln zu erkennen ist.

Eine Ursache dafür können wir in der unzutreffenden Annahme für die Funktion (1) sehen, für welche die Bedingungen

$$\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r=R} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r=R} \sim \kappa \quad (2)$$

gelten, wo R der Abstand der Ionen im Kristallgitter und κ die Kompressibilität ist. Diese Bedingungen werden zur Berechnung der Parameter Q und n benutzt¹⁾.

Ein besseres Resultat kann man von der Formel (1) nicht erwarten.

Wollen wir alle Kräfte, die auf ein Ion im Kristallgitter wirken, berücksichtigen, so müssen wir zur Coulombschen Wechselwirkungsenergie

¹⁾ M. Born, Ann. d. Phys. **61**, 87, 1920.

ein zusätzliches Glied hinzufügen, das die Energie der Polarisations- und Austauschkräfte ausdrückt; man könnte auch die „Selbstenergie“ der Ionen hinzufügen. Man muß dann erwarten, daß dabei die Bedingungen (2) automatisch erfüllt werden. Zur Berücksichtigung der Polarisations- und Austauscheffekte müssen wir die Methoden der Quantenmechanik benutzen.

Auf die Kristalltheorie wurde die Quantenmechanik zuerst von Unsöld¹⁾ und Brück²⁾ angewandt. In ihren Arbeiten wurde nur die elektrostatische Wechselwirkungsenergie der Ladungen ins Auge gefaßt. Die Raumverteilung dieser Ladungen wird durch die Eigenfunktionen der Elektronen in den betreffenden Ionen angegeben. Die genannten Autoren benutzen für die Valenzelektronen Eigenfunktionen des Wasserstoffs, da hier nur Ionen mit vollen Elektronenschalen betrachtet wurden.

Das Rechnungsergebnis dieser Arbeiten führt zu Energieausdrücken, die von (1) nur durch das Zusatzglied verschieden sind. Dies Zusatzglied ist gleich dem Produkt eines exponentiellen Faktors und eines Polynoms

$$U = -\frac{ke^2}{r} + f(r, \delta) e^{-2\delta r}, \quad (3)$$

wo δ der effektiven Ladung des Rumpfes des größeren Ions proportional ist (die Theorie ist nur im Falle ungleicher Ionen anzuwenden). Formel (3) enthält nur einen Parameter δ , der aus der ersten der Bedingungen (2) zu bestimmen ist. Die zweite Bedingung wird dann automatisch erfüllt, und zwar sehr genau. Die aus (3) berechneten Werte der Kompressibilität fallen mit den experimentellen sehr gut zusammen. Daraus ist zu folgern, daß der Energieausdruck (3), dessen zweite Ableitung zu richtigen Ergebnissen führt, sehr nahe die Wirklichkeit wiedergibt. Es ist aber zu bemerken, daß Unsöld und auch Brück die Austausch- und Polarisationskräfte nicht berücksichtigt haben, wie aus Formel (3) zu ersehen ist.

Einen Versuch, die Austauschkräfte zu berücksichtigen, hat Hylleraas³⁾ bei der Berechnung der Energie von LiH-Kristallen gemacht, wobei er einen Ausdruck gefunden hat, der keine Parameter enthält, die weiter bestimmt werden müssen; der aus diesem Energieausdruck berechnete Abstand der Ionen Li und H fällt mit dem experimentellen Werte genügend gut zusammen.

Die Methode von Hylleraas führt aber, wenn man sie auf Fälle etwas komplizierterer Atome anwendet, auf sehr bedeutende mathematische Schwierigkeiten. Darum scheint sie *praktisch* auf die Berechnung der Energie einer größeren Zahl von Verbindungen nicht anwendbar zu sein.

¹⁾ A. Unsöld, ZS. f. Phys. **43**, 563, 1927. — ²⁾ H. Brück, ebenda **51**, 707, 1928. — ³⁾ E. Hylleraas, ebenda **63**, 771, 1931.

London¹⁾ hat die Aufgabe der intermolekularen Bindungen in zweiter Näherung gelöst und Polarisationskräfte erhalten, die sich mit dem Abstand proportional $1/r^7$ ändern; eine analoge Abhängigkeit erhält er für die Austauschkräfte zweiter Ordnung.

Anstatt einen theoretisch genauen Ausdruck für die Kristallenergie zu berechnen, greifen Born und Mayer²⁾ die Frage von einer anderen Seite an, indem sie einfach einen solchen Energieausdruck zu finden versuchen, der möglichst gut die empirischen Tatsachen wiedergibt.

Sie erhalten

$$U(r) = -\frac{k e^2}{r} - \frac{c}{r^6} + A e^{-\frac{r_1 + r_2}{\varrho}} + \varepsilon, \quad (4)$$

wo das zweite Glied der Polarisationsenergie entspricht und ε die Selbstenergie der Ionen, die als Oszillatoren zu betrachten sind, bezeichnet; r_1 und r_2 sind die Goldschmidtschen Ionenradien, und ϱ eine Größe, die für alle von Born und Mayer betrachteten Verbindungen konstant ist. Das Polarisationsglied ist klein im Vergleich mit allen anderen. Vermittelt der Bedingungen (2) kann man in Formel (4) alle Parameter auffinden und dann die Kristallenergie berechnen. Die Zusatzglieder sind dabei als klein angenommen. Das Ergebnis ist nicht viel von den früheren Resultaten von Born verschieden. Eine Möglichkeit, die Formel (4) in den Fällen zu benutzen, wo das Polarisationsglied nicht mehr als klein angesehen werden kann und dabei die Parameter aus der zweiten der Bedingungen (2) zu berechnen, scheint uns nicht zu bestehen. Denn in diesen Fällen können noch andere Funktionen von $1/r$ eine bedeutende Rolle spielen³⁾.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, die elastischen Konstanten von heteropolaren Kristallen zu berechnen, und zwar mit einer Genauigkeit, die zum Vergleich mit den experimentellen Daten ausreichen könnte. Wir benutzen dabei die Methode von Unsöld und Brück, da die letztere uns die verlangte Genauigkeit der Rechnungen zu liefern scheint. Wir ersetzen aber die Wasserstoffeigenfunktionen, die die beiden Autoren zur Beschreibung der Ladungsverteilung benutzt haben, durch Funktionen, die nach der „self-consistent field“-Methode erhalten worden sind.

Wie schon erwähnt, haben Unsöld und Brück die Austausch- und Polarisierungseffekte nicht berücksichtigt; der Austauscheffekt erster Ordnung ergibt eine Wechselwirkung der Ionen in Form einer exponentiellen

¹⁾ F. London, ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 222, 1931. — ²⁾ M. Born u. E. Mayer, ZS. f. Phys. **75**, 1, 1931. — ³⁾ F. London, ebenda **63**, 245, 1930.

Funktion, der Effekt zweiter Ordnung ein mit $1/r^6$ proportionales Glied. Für heteropolare Verbindungen vom Alkali-Halogenidtypus, wo die beiden Ionen als Systeme mit „gesättigten“ Elektronendrallen zu betrachten sind, spielt in der Wechselwirkung der Effekt zweiter Ordnung die Hauptrolle. Die Austauschenergie ist also als proportional $1/r^6$ anzusehen. Die Polarisationsenergie ist auch durch bestimmte Polynome des Arguments $1/r$ dargestellt. Ihr Anteil an der Gesamtenergie des Kristalls ist gewiß kleiner als für einzelne Molekeln (London).

Wir setzen fest, daß die Austausch- und Polarisationsglieder sich gegenseitig genügend gut kompensieren und nehmen den Energieausdruck in der Form (3) an. Zur Bestimmung des einzigen Parameters δ benutzen wir die erste der Bedingungen (2). Als eine Bestätigung für die Richtigkeit unserer Annahme, daß die Austausch- und Polarisationseffekte sich gegenseitig kompensieren, können wir den Genauigkeitsgrad, mit welchem die zweite der Bedingungen (2) erfüllt ist, ansehen.

Die Berechnung der Elastizitätskonstanten nach einer Formel vom Typus (4) ergibt allerdings keine sehr befriedigenden Resultate. Wollen wir aber die Berechnung nach der Brückschen Methode ausführen, so ergibt sich eine ganz gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, was für die Möglichkeit einer „Kompensation“ der Zusatzglieder bei der Berechnung dieser Erscheinungen zu sprechen scheint.

Wie auch Unsöld und Brück, beschränken wir uns auf die Betrachtung von Verbindungen, in welchen eines der Ionen kleiner als das andere ist und als punktförmig angesehen werden kann.

Die Form der Wellenfunktion für das größere Ion nehmen wir in der Slaterschen¹⁾ Form

$$\psi_{klm} = g r^{n^*-1} e^{-\frac{Z-S}{n^*}r} \Phi(\varphi, \Theta), \quad (5)$$

wo g der Normierungsfaktor ist und die effektive Quantenzahl n^* in folgender Weise mit der wirklichen Hauptquantenzahl n verknüpft ist:

$$\left. \begin{array}{cccccc} n & = & 2 & 3 & 4 & 5 & 6, \end{array} \right\} \quad (6)$$

$$\left. \begin{array}{cccccc} n^* & = & 2 & 3 & 3,70 & 4 & 4,20. \end{array} \right\}$$

Z bedeutet die Kernladungszahl und S die Abschirmungskonstante. Zur Abkürzung setzen wir weiter $\delta = (Z - S)/n^*$. Wir haben es nur mit der Quantenzahl n zu tun, da die Quantenzahlen l und m auf das Endergebnis praktisch keinen Einfluß ausüben. Die Wechselwirkungsenergie der Punkt-

¹⁾ J. Slater, Phys. Rev. **36**, 57, 1930.

Ladung, die wir anstatt des kleineren Ions betrachten, mit dem größeren Ion ist gleich:

$$U = \frac{\alpha(\beta - \alpha)e^2}{R} - \alpha\beta e^2 \int_0^\infty \frac{1}{r} \psi^2 d\tau, \quad (7)$$

wo αe die Ladung des kleineren Ions ist, β die Zahl der Valenzelektronen des größeren Ions, $(\beta - \alpha)e$ die Ladung des Rumpfes, R den Abstand der Mittelpunkte der beiden Ionen und r den Abstand zwischen dem kleineren Ion und einem der Valenzelektronen bedeuten.

Indem wir das Integrationsgebiet für r (von Null bis ∞) in zwei Teilgebiete (von Null bis R und von R bis ∞) zerlegen und in solcher Weise die Integration ausführen, erhalten wir für verschiedene Quantenzahlen bestimmte Ausdrücke der Wechselwirkungsenergie eines Ionenpaares:

$$U = -\frac{\alpha^2 e^2}{R} + \alpha\beta e^2 f(R) e^{-2\delta R}. \quad (8)$$

Betrachten wir ein Ion im Kristallgitter, so wird seine potentielle Energie, die aus der Wechselwirkung mit allen anderen Ionen herrührt.

$$U = -\frac{k\alpha^2 e^2}{R} + \alpha\beta\gamma e^2 f(R) e^{-2\delta R}, \quad (9)$$

wo k und γ Konstante sind, die mit dem Gittertyp in folgender Weise zusammenhängen:

Tabelle 1.

Gittertyp	Einfacher Kubus	Zentrierter Kubus	Tetraeder
k	1,75	2,73	1,65
γ	6	8	4

Tabelle 2.

Verbindung	n^*	R_0 in Å	δ	Z^*			$\alpha \cdot 10^{11} \cdot \text{dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$	
				Unser Wert	Brück	Slater	berechnet	beobachtet
Li F . . .	2	3,905	1,24	2,48	2,60	2,40	6,96	7,00
Li Cl . . .	3	4,850	1,29	3,87	4,54	5,75	3,32	2,97
Li Br . . .	3,75	5,020	1,31	5,63	7,07	5,25	2,14	2,01
Na Cl . . .	3	5,300	1,18	3,54	4,14	5,75	2,38	2,41
Na Br . . .	3,75	5,640	1,31	4,91	6,54	7,25	2,22	{ 1,96 } { 2,33 }
K F . . .	3	5,020	1,24	3,72	—	7,75	3,01	3,01
K Br . . .	3,75	6,231	1,17	4,32	5,90	7,28	1,70	1,61
K J . . .	4	6,622	1,14	4,57	—	7,25	1,10	1,16
Mg S . . .	4	4,790	1,17	4,57	—	4,75	12,00	—
Be S . . .	3	3,962	1,33	3,99	—	4,75	13,69	—
Zn S . . .	3	4,400	1,20	3,60	—	4,75	9,07	7,76

Der Ausdruck (9) für verschiedene Quantenzahlen ergibt folgendes:

$$n^* = 2; \quad U = -\frac{k\alpha^2 e^2}{R} + \alpha\beta\gamma e^2 \left[0,333 \delta^3 R^2 + \delta^2 R + 1,500 \delta + \frac{1}{R} \right] e^{-2\delta R}, \quad (10a)$$

$$n^* = 3; \quad U = -\frac{k\alpha^2 e^2}{R} + \alpha\beta\gamma e^2 \left[0,044 \delta^5 R^4 + 0,234 \delta^4 R^3 + 0,667 \delta^3 R^2 + 1,333 \delta^3 R + 1,667 \delta + \frac{1}{R} \right] e^{-2\delta R}, \quad (10b)$$

$$n^* = 3,75; \quad U = -\frac{k\alpha^2 e^2}{R} + \alpha\beta\gamma e^2 \left[0,008 \delta^{13/2} R^{11/2} + 0,005 \delta^{11/2} R^{9/2} + 0,025 \delta^{9/2} R^{7/2} + 0,513 \delta^{7/2} R^{5/2} + 1,407 \delta^{5/2} R^{3/2} + 2,639 \delta^{3/2} R^{1/2} - 0,323 \delta^{1/2} + \frac{1,212}{R} \right] e^{-2\delta R}, \quad (10c)$$

$$n^* = 4; \quad U = -\frac{k\alpha^2 e^2}{R} + \alpha\beta\gamma e^2 \left[0,003 \delta^7 R^6 + 0,022 \delta^6 R^5 + 0,100 \delta^5 R^4 + 0,333 \delta^4 R^3 + 0,833 \delta^3 R^2 + 1,500 \delta^3 R + 1,750 \delta + \frac{1}{R} \right] e^{-2\delta R}, \quad (10d)$$

$$n^* = 4,75; \quad U = -\frac{k\alpha^2 e^2}{R} + \alpha\beta\gamma e^2 \left[0,017 \delta^{15/2} R^{13/2} + 0,125 \delta^{13/2} R^{11/2} + 0,610 \delta^{11/2} R^{9/2} + 0,238 \delta^{9/2} R^{7/2} + 6,294 \delta^{7/2} R^{5/2} + 13,220 \delta^{5/2} R^{3/2} + 33,182 \delta^{3/2} R^{1/2} - 1,772 \delta + \frac{5,231}{R} \right] e^{-2\delta R}. \quad (10e)$$

Um die Rechnungen zu vereinfachen, sind die effektiven Quantenzahlen 3,7 und 4,2 durch 3,75 bzw. 4,25 ersetzt, was keinen merklichen Fehler einführt, aber die Möglichkeit einer genauen Berechnung der entsprechenden Integrale (ohne Reihenentwicklung) ergibt.

Zur Bestimmung der effektiven Kernladungszahl des größeren Ions Z^* berechnen wir δ , indem wir die Kristallenergie gleich dem Minimum setzen und die experimentellen Daten über die Entfernung benachbarter entgegengesetzt geladener Ionen benutzen. Die Ergebnisse für einige Verbindungen sind in der Tabelle 2 wiedergegeben.

Der erste Wert für Z^* ist nach den Formeln (10a, b, c, d, e) berechnet, der zweite ist aus der Arbeit von Brück entnommen und der dritte nach einer von Slater angegebenen Methode, die für isolierte Ionen gilt, berechnet. Es ist zu beachten, daß unsere Werte von Z^* kleiner sind als

die nach Slater berechneten, was ganz verständlich ist; unsere Werte sind auch kleiner als die von Brück berechneten Zahlen.

Ist δ bestimmt, so erhalten wir endgültige Formeln für die Berechnung der Energien der betreffenden Kristallgitter. In den beiden letzten Spalten der Tabelle sind die von uns berechneten und die experimentellen Werte für die Kompressibilität angegeben. Die letztere wird nach der Formel

$$\kappa = \frac{1}{9 \varrho R} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2} \right)_0 \quad (11)$$

berechnet, wo ϱ für verschiedene Gittertypen folgende Werte annimmt:

Gittertyp	Einfacher Kubus	Zentrierter Kubus	Tetraeder
ϱ	2	1,54	3,08

Wir sehen aus der Tabelle, daß die berechneten und die experimentellen Kompressibilitätswerte sehr genau miteinander zusammenfallen. Ist diese Tatsache also als eine Bestätigung der Richtigkeit unserer Annahme über die Kompensation der Polarisations- und Austauschkräfte anzusehen, so kann man den Schluß ziehen, daß diese Annahme wirklich gerechtfertigt ist.

In der Tabelle 3 sind die von uns berechneten Werte der Energie (auf Mol bezogen) angegeben, sowie die Bornschen Werte, die gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen. In dieser Tabelle ist auch die Oberflächenenergie aufgeführt (erg/mm²), die aus der Formel (10) berechnet ist. Es gilt z. B. für das einfache kubische Gitter [für die Oberfläche (100)]¹⁾

$$\sigma(100) = \left(\frac{0,035 e^2}{R} - \frac{1}{R} U_{\text{exp}} \right) \frac{1}{R^2}, \quad (12)$$

wo U_{exp} den exponentiellen Teil der entsprechenden Formel (10) bedeutet.

Tabelle 3.

Verbindung	Energie U		Oberflächenenergie
	unsere Formel	Born	
Li F	240	254	580
Li Cl	202	205	274
Li Br	199	191	279
Na Cl	180	178	210
Na Br	174	169	174
K F	194	196	240
K Br	153	154	115
K J	148	143	113
Mn S	801	856	381
Be S	907	—	979
Zn S	819	753	794

¹⁾ J. Frenkel, Elektrische Theorie fester Körper. Leningrad 1924.

Aus der Tabelle ersieht man, daß die von uns berechneten Energiewerte (cal/Mol) sehr nahe den Bornschen liegen. Für die Oberflächenenergie erhalten wir Werte, die etwa 50% höher sind als die Werte, welche aus der Bornschen Formel berechnet werden können. Ein Vergleich mit dem Experiment ist leider wegen fehlender Daten nicht möglich.

Zur Berechnung elastischer Konstanten benutzen wir die üblichen Formeln, die diese Konstanten mit der Energie verknüpfen:

Schubmodul

$$\kappa_{12} = \frac{3\kappa - \kappa_{11}}{2}, \quad (13)$$

wo z. B. für das einfache kubische Gitter gilt:

$$\kappa_{11} = \frac{N}{V} \left(-\frac{2,34}{R} + \frac{1}{3} U''_{\text{exp}} \right). \quad (14)$$

Hier ist N/V die Zahl der Ionen in der Volumeneinheit und U''_{exp} der exponentielle Teil der zweiten Ableitung des Ausdrucks (10) für die Energie. Poissonscher Koeffizient

$$\sigma = \frac{\kappa_{12}}{\kappa_{11} + \kappa_{12}}, \quad (15)$$

Youngsches Modul

$$E = \kappa_{11} - 2\sigma\kappa_{12}. \quad (16)$$

Die berechneten Zahlenwerte sind in der Tabelle 4 wiedergegeben, wo für κ die Werte der Tabelle 2 nochmals eingesetzt sind.

Tabelle 4.

Verbindung	$\kappa \cdot 10^{11} \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$		$\kappa_{12} \cdot 10^6$ kg · mm ⁻²	σ	E kg · mm ⁻²
	ber.	beob.			
Li F	6,96	7,00	3204	0,192	14 000
Li Cl	3,32	2,97	1696	0,200	6 000
Li Br	2,14	2,01	1718	0,354	1 900
Na Cl	2,38	2,41	1234	0,201	4 400
Na Br	2,22	1,96—2,33	923	0,158	4 780
K F	3,01	3,01	857	0,087	7 340
K Br	1,70	1,61	369	0,036	4 470
K J	1,10	1,16	387	0,131	2 470
Mn S	12,00	—	6100	0,236	19 000
Be S	13,69	—	—	—	—
Zn S	9,07	7,76	9000	0,479	1 150

Wie aus der Tabelle 4 zu ersehen ist, fällt der von uns unter der oben erwähnten Annahme berechnete Wert des Youngschen Moduls E für Steinsalz in das Gebiet der untereinander sehr verschiedenen experimentellen

Werte (3800 bis 5300 kg/mm²). Der Vergleich der anderen berechneten Elastizitätskonstanten mit dem Experiment ist leider ebenfalls wegen fehlender Daten unmöglich.

Es ist zu bemerken, daß die Einführung der genaueren Slaterschen Eigenfunktionen anstatt derjenigen des Wasserstoffs zu keinen wesentlichen Abweichungen von den Brückschen Ergebnissen geführt hat; wir erhalten nur einen anderen Wert der effektiven Ladungszahl des größeren Ions, was gewiß nicht sehr wichtig ist. Wir können aber glauben, daß die von uns erhaltenen effektiven Ladungen besser als die Brückschen der Wirklichkeit entsprechen.

Zusammenfassung. Eine kritische Betrachtung der Arbeiten, die der Berechnung der Energie und der elastischen Konstanten der heteropolaren Kristalle gewidmet sind, zeigt, daß in einer Reihe dieser Arbeiten nicht alle im Kristall wirkenden Kräfte berücksichtigt sind (Unsöld, Brück), in anderen aber die Schwierigkeit der auf Fälle einfacher Ionen angewandten Methode keine Möglichkeit ihrer Anwendung in verwickelteren Fällen zuläßt (Hylleraas); es sind auch Arbeiten vorhanden, in denen einfach der Versuch gemacht wird, einen zutreffenden Energieausdruck aufzufinden, der zu mit dem Experiment zusammenfallenden Ergebnissen zu führen vermag (z. B. Born und Mayer). Solche Ausdrücke können nur dann angewandt werden, wenn das Zusatzglied klein gegen das Hauptglied, das der Coulombschen Energie entspricht, ist. Für die Berechnung der Elastizitätsmoduln können diese Formeln nicht verwendet werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden nach der Brück-Unsöldschen Methode einfache Ausdrücke für die Energie als Funktion der Ionenabstände erhalten, die dabei zu Werten der Elastizitätskonstanten führen, welche mit den experimentellen Daten verglichen werden können.

Bei der Berechnung wurde die Annahme gemacht, daß die Polarisations- und Austauschkräfte sich gegenseitig kompensieren und die Richtigkeit dieser Annahme an dem Zusammenfallen der berechneten und experimentellen Werte der Kompressibilität geprüft.

Zum Schluß halten wir es für unsere angenehme Pflicht, Herrn Professor P. Tartakowsky für die Anregung zu dieser Untersuchung, die Leitung und das stetige Interesse an unserer Arbeit herzlich zu danken.

Sibir. Phys.-Techn. Institut, Theoretische Abteilung.

Über eine Klasse von Lösungen der Diracschen Gleichung.

Von **D. M. Wolkow** in Leningrad.

(Eingegangen am 12. Februar 1935.)

1. Der Fall eines sinusoidalen Feldes. — 2. Lösung für den Fall, daß das äußere Feld aus polarisierten, in einer bestimmten Richtung fortschreitenden Wellen besteht, die ein *abzählbares* Spektrum nach Frequenz und Anfangsphasen haben.

1. Der Fall des sinusoidalen Feldes.

Es sei das skalare Potential des auf das relativistische Quantenelektron wirkenden äußeren Feldes gleich Null, das Vektorpotential sei

$$A = a \cos 2\pi \nu \left[t - \frac{nx}{c} + \alpha \right] = a \cos \varphi \quad \text{mit} \quad \varphi = 2\pi \nu \left[t - \frac{nx}{c} + \alpha \right],$$

ν ist hier eine konstante Zahl (die Frequenz), t die Zeit, c die Lichtgeschwindigkeit, n ein Einheitsvektor (der die Richtung der Ausbreitung einer dem gegebenen A zugeordneten elektromagnetischen Welle anzeigt); x bedeutet den Vektor, der vom Anfangspunkt des fest gewählten rechtwinkligen Cartesischen Koordinatensystems nach dem veränderlichen Punkt geht, für den das obige Vektorpotential vorgeschrieben ist. $nx = (n, x) = x_n$ ist das Zeichen des skalaren Produktes, a der zu n senkrechte konstante Vektor mit reellen Komponenten (so, daß man $(a, n) = 0$ hat), endlich α^0 eine Konstante.

Die Komponenten der Vektoren x, A, a, n, \dots seien beziehentlich

$$x_1, x_2, x_3; \quad A_1, A_2, A_3; \quad a_1, a_2, a_3; \quad n_1, n_2, n_3; \dots$$

In unserem Falle stellt das äußere Feld eine sinusoidale elektromagnetische Welle mit fester Richtung und fester Frequenz dar. Die Diracsche Gleichung für die Funktion $\psi(x, t)$, die hier den Zustand des Elektrons in den Variablen x, t beschreibt, lautet wie folgt

$$\left\{ \frac{i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} + \left(\alpha, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c} A \right) + \varrho_3 m c \right\} \psi(x, t) = 0. \quad (1)$$

Hier ist \hbar die durch 2π dividierte Plancksche Konstante, $\frac{\partial}{\partial x}$ ein Vektor mit den Komponenten $\frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial x_2}, \frac{\partial}{\partial x_3}$, α ein Matrizenvektor $= \varrho_1 \sigma$; σ hat die Komponenten $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$, $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$, $\varrho_1, \varrho_2, \varrho_3, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ sind die bekannten Diracschen Matrizen, e die Ladung des Elektrons, m die Masse.

Multipliziert man den in den geschweiften Klammern der Gleichung (1) stehenden Operator von rechts mit

$$\frac{i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} - \left(\alpha, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c} A \right) - \varrho_3 m c, \quad (2)$$

so entsteht ein neuer Operator

$$\left\{ \left(\frac{i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} \right)^2 - \left(\sigma, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c} A \right)^2 - m^2 c^2 \right. \\ \left. - \varrho_1 \left[\left(\frac{i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} \right)^2 \left(\sigma, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c} A \right) - \left(\sigma, i\hbar \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c} A \right) \left(\frac{i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} \right) \right] \right\}.$$

Man kann durch Vermittlung von Transformationen, die den bei Dirac (für die umgekehrte Faktorenfolge) gegebenen analog (s. 288) sind¹⁾, zeigen, daß der letzte Operator gleich

$$\left(\frac{i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} \right)^2 - \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c} A \right)^2 - m^2 c^2 - \frac{\hbar e}{c} (\sigma, H) + i \varrho_1 \frac{\hbar e}{c} (\sigma, E)$$

ist. H bedeutet das magnetische und E das elektrische äußere Feld:

$$H = \text{rot } A, \quad E = -\frac{1}{c} \frac{\partial A}{\partial t}.$$

Wir betrachten nun die Gleichung

$$\left\{ \left(\frac{i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} \right)^2 - \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c} A \right)^2 \right. \\ \left. - m^2 c^2 - \frac{\hbar e}{c} (\sigma, H) + i \varrho_1 \frac{\hbar e}{c} (\sigma, E) \right\} Z(x, t) = 0. \quad (3)$$

In unserem Falle ist

$$A = a \cos \varphi, \quad H = -\frac{2\pi\nu}{c} [a, n] \sin \varphi^2, \quad E = \frac{2\pi\nu}{c} a \sin \varphi.$$

Führt man die Bezeichnung

$$-\frac{2\pi\nu\hbar e}{c^2} \{ (\sigma, [a, n]) + i(\alpha, a) \} = -\frac{2\pi\nu\hbar i e}{c^2} [\alpha n + 1] (\alpha, a) = g$$

ein, ändert in (3) die Zeichen und berücksichtigt, daß $\sum_{k=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_k} a_k \cos \varphi = 0$ ist (da $(a, n) = 0$ ist), so kann man die Gleichung (3) für das gegebene Feld auch so schreiben:

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \hbar^2 \frac{\partial}{\partial x_k^2} - 2i\hbar \frac{e}{c} a_k \cos \varphi \frac{\partial}{\partial x_k} \right. \\ \left. + \frac{e^2}{c^2} a_k^2 \cos^2 \varphi + m^2 c^2 + g \sin \varphi \right\} Z(x, t) = 0. \quad (4)$$

Hier ist in jedem k enthaltenden Glied nach k von 1 bis 3 zu summieren:

¹⁾ Der Unterschied besteht allein im Vorzeichen vor der eckigen Klammer.
²⁾ $[a, n]$ ist das Zeichen des vektoriellen Produktes von a und n .

Es sei p der Vektor des Bewegungsmoments des freien Elektrons und E seine Energie. Dann hat man:

$$\frac{E^2}{c^2} = p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 + m^2 c^2 = p^2 + m^2 c^2. \quad (5)$$

Wir setzen voraus, daß die Lösung der Gleichung (4)¹⁾ in der Form

$$Z(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} [Et - p x] + F(\varphi)} \quad (6)^1$$

dargestellt werden kann, wo $F(\varphi)$ eine gesuchte Matrizenfunktion ist, die die folgende Eigenschaft haben soll: $FF' = F'F$, F' bedeutet dabei die Ableitung der Funktion $F(\varphi)$ nach φ .

Differenziert man (6), so erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z}{\partial t} &= \left[-\frac{iE}{\hbar} + 2\pi \nu F' \right] Z, \\ \frac{\partial^2 Z}{\partial t^2} &= \left\{ \left[-\frac{iE}{\hbar} + 2\pi \nu F' \right]^2 + 4\pi^2 \nu^2 F'' \right\} Z, \\ \frac{\partial Z}{\partial x_k} &= \left[\frac{i p_k}{\hbar} - \frac{2\pi \nu n_k}{c} F' \right] Z, \\ \frac{\partial^2 Z}{\partial x_k^2} &= \left\{ \left[\frac{i p_k}{\hbar} - \frac{2\pi \nu n_k}{c} F' \right]^2 + 4\pi^2 \nu^2 n_k^2 F'' \right\} Z, \end{aligned}$$

F'' bedeutet dabei die zweite Ableitung der Funktion $F(\varphi)$ nach φ .

Es ist nun

$$\frac{\hbar^2}{c^2} \frac{\partial^2 Z}{\partial t^2} - \hbar^2 \sum_{k=1}^3 \frac{\partial^2 Z}{\partial x_k^2} = - \left\{ m^2 c^2 + \frac{4\pi \nu \hbar i}{c} \left[\frac{E}{c} - n p \right] F' \right\} Z.$$

Die die zweite Ableitung F'' enthaltenden Glieder werden verschwinden, da $h_1^2 = h_2^2 + h_3^2 = 1$ ist. Wir haben weiter

$$-2i\hbar \frac{e}{c} \cos \varphi \sum_{k=1}^3 a_k \frac{\partial Z}{\partial x_k} = \left[2 \frac{(a, p) \cdot e}{c} \cos \varphi \right] Z.$$

Die Gleichung (4) gibt

$$\left\{ -\frac{4\pi \nu \hbar i}{c} \left[\frac{E}{c} - n p \right] F' + \frac{2(a, p) e}{c} \cos \varphi + \frac{e^2 a^2}{c^2} \cos^2 \varphi + g \sin \varphi \right\} Z = 0,$$

daher ist

$$F' = \frac{1}{4\pi \nu \hbar i \left[\frac{E}{c} - n P \right]} \left[g c \sin \varphi + 2(a, p) e \cos \varphi + \frac{a^2 e^2}{2c} (1 + \cos 2\varphi) \right],$$

¹⁾ e = Nepersche Zahl.

und

$$F(\varphi) = \frac{1}{4\pi v \hbar i \left[\frac{E}{c} - np \right]} \left[-gc \cos \varphi + (a, p) e \sin \varphi + \frac{a^2 e^2 (2\varphi + \sin 2\varphi)}{4c \left[\frac{E}{c} - np \right]} \right] \quad (5)$$

+ eine konstante Matrix.

Nun hat $Z(x, t)$, das die Gleichung (4) befriedigt, die Form

$$Z(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} [Et - px]} \frac{-gc}{4\pi v \hbar i \left[\frac{E}{c} - np \right]} \cos \varphi + \frac{(a, p) e}{2\pi v \hbar i \left[\frac{E}{c} - np \right]} \sin \varphi + \frac{a^2 e^2 (2\varphi + \sin 2\varphi)}{16\pi v \hbar i c \left[\frac{E}{c} - np \right]} \cdot Z^0. \quad (7)$$

Z^0 ist eine willkürliche konstante Matrix, die im allgemeinen auch von den Konstanten p_1, p_2, p_3, E abhängen kann. (Z^0 stellt sich deshalb ein, weil im Ausdruck von $F(\varphi)$ eine willkürliche konstante Matrix enthalten ist.)

Die im Exponenten stehende Matrix g_1 hat folgende Eigenschaft: es ist

$$g_1 = \frac{-gc}{4\pi v \hbar i \left[\frac{E}{c} - np \right]} = \frac{e(1 + \alpha n)(\alpha, a)}{2c \left[\frac{E}{c} - np \right]},$$

$$\begin{aligned} g_1^2 &= \frac{e^2}{4c^2 \left[\frac{E}{c} - np \right]^2} (1 + \alpha n)(\alpha, a)(1 + \alpha n)(\alpha, a) \\ &= \frac{e^2}{4c^2 \left[\frac{E}{c} - np \right]^2} (1 + \alpha n)(1 - \alpha n)(\alpha, a)^2 = 0, \end{aligned}$$

$$\text{da} \quad (1 + \alpha n)(1 - \alpha n) = 1 - (\alpha, n)^2 = 1 - 1 = 0.$$

Entwickelt man den für $Z(x, t)$ erhaltenen Ausdruck in eine Reihe nach den Potenzen von g_1 und berücksichtigt dabei, daß alle diese Potenzen, von der ersten abgesehen, gleich Null sind, so kann man $Z(x, t)$ in der folgenden Form schreiben:

$$\left. \begin{aligned} Z(x, t) &= (1 + g_1 \cos \varphi) e^{-\frac{i}{\hbar} [Et - px] - \frac{i}{\hbar} S}, \\ S &= \frac{ape}{2\pi v \left[\frac{E}{c} - np \right]} \sin \varphi + \frac{a^2 e^2}{16\pi v c \left[\frac{E}{c} - np \right]} (2\varphi + \sin 2\varphi). \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

ist.

Wendet man den Operator (2) auf die Funktion $Z(x; t)$ an, so erhält man ψ_P , das bereits die Diracsche Gleichung (1) befriedigen wird:

$$\begin{aligned}\psi_P &= \left\{ \frac{i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} - \left(\alpha, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c} A \right) - \varrho_3 m c \right\} Z(x, t) \\ &= \left\{ \frac{(1 - \alpha n) g}{2 \left[\frac{E}{c} - n p \right]} \sin \varphi + \frac{(1 - \alpha n) a p e}{c \left[\frac{E}{c} - n p \right]} \cos \varphi + \frac{(1 - \alpha n) a^2 e^2}{2 c^2 \left[\frac{E}{c} - n p \right]} \cos^2 \varphi \right. \\ &\quad \left. - \frac{e}{c} (\alpha, a) \cos \varphi + \frac{E}{c} - \alpha p - \varrho_3 m c \right\} Z(x, t).\end{aligned}$$

Der letzte Ausdruck wird vereinfacht, wenn man Z in der Form (8) annimmt und die folgenden Beziehungen beachtet:

$$(1 - \alpha n) g = 0, \quad (1 - \alpha n) g_1 = 0.$$

$$-\frac{e}{c} (\alpha, a) \cos \varphi g_1 \cos \varphi = -\frac{e^2 (\alpha, a) (1 - \alpha n) (\alpha, a)}{2 c^2 \left[\frac{E}{c} - n p \right]} \cos^2 \varphi = -\frac{(1 - \alpha n) a^2 e^2}{2 c^2 \left[\frac{E}{c} - n p \right]} \cos^2 \varphi.$$

Nach erfolgter Durchrechnung erhalten wir

$$\begin{aligned}\psi_P &= \left\{ \frac{e}{c \left[\frac{E}{c} - n p \right]} \left[(1 - \alpha n) a p - (\alpha, a) \left(\frac{E}{c} - n p \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{2} \left(\frac{E}{c} - \alpha p - \varrho_3 m c \right) (1 + \alpha n) (\alpha, a) \right] \cos \varphi + \frac{E}{c} - \alpha p - \varrho_3 m c \right\} e^{-\frac{i}{\hbar} [Et - px] - \frac{i}{\hbar} S} \cdot Z.\end{aligned}$$

Wir können den Faktor $\left(\frac{E}{c} - \alpha p - \varrho_3 m c \right)$ nach einigen Modifikationen von rechts nach links übertragen, indem wir die folgenden Gleichungen berücksichtigen:

$$(\alpha, p) (\alpha, \alpha) = a, p) + i (\sigma, [p, a]),$$

$$(\alpha, p) (\alpha, a) = -(\alpha, a) (\alpha, n),$$

$$(\alpha, p) (\alpha, a) = -(\alpha, a) (\alpha, \dot{p}) + 2(a, p),$$

$$(\alpha, a) (\alpha, n) (\alpha, p) = i \varrho_1 (p_1 [a, n]) + (\alpha, [p, [a, n]])$$

$$(\alpha, p) (\alpha, a) (\alpha, n) = (\alpha, a) (\alpha, n) (\alpha, p) - 2(\alpha, [p, [a, n]])$$

$$\begin{aligned}\frac{1}{2} \left(\frac{E}{c} - \alpha p - \varrho_3 m c \right) (\alpha, a) (\alpha, n) &= \frac{1}{2} (\alpha, a) (\alpha, n) \left(\frac{E}{c} - \alpha p - \varrho_3 m c \right) \\ &\quad - (\alpha, [p, [a, n]]),\end{aligned}$$

$$(\alpha, a) (n, p) - (\alpha, n) (a, p) = (\alpha, [p, [a, n]]).$$

Man wird dabei für die als Faktor bei $\cos \varphi$ stehenden eckigen Klammern den folgenden Ausdruck bekommen:

$$\frac{e}{c \left[\frac{E}{c} - n p \right]} \left[(\alpha, a) (n, p) - (\alpha, n) (a, p) + a p - (\alpha, a) \frac{E}{c} \right. \\ \left. + \frac{(\alpha, a)}{2} \left(\frac{E}{c} - \alpha p - \varrho_3 m c \right) - a p - \frac{(\alpha, a) (\alpha n)}{2} \left(\frac{E}{c} - \alpha p - \varrho_3 m c \right) \right. \\ \left. - (\alpha, [p, [a, n]]) \right] = \frac{-e (\alpha, a) (1 + \alpha n)}{2c \left[\frac{E}{c} - n p \right]} \left(\frac{E}{c} - \alpha p - \varrho_3 m c \right).$$

Wir setzen

$$\frac{e (\alpha, a) (1 + \alpha n)}{2c \left[\frac{E}{c} - n p \right]} = g_1^+. \quad (9)$$

Diese Matrix g_1^+ hat die folgende Eigenschaft: $(g_1^+)^2 = 0$. Man kann daher schließlich $\psi_p(x; t)$ in den folgenden zwei Formeln schreiben:

$$\psi_p = (1 - g_1^* \cos \varphi) e^{-\frac{i}{\hbar} S} \left(\frac{E}{c} - \alpha p - \varrho_3 m c \right) e^{-\frac{i}{\hbar} [Et - px]} \psi^0 \\ = (1 - g_1^+ \cos \varphi) e^{-\frac{i}{\hbar} S} \psi^{0'}. \quad (10)$$

$$\left. \begin{aligned} \psi_p &= e^\gamma \psi^{0'} \\ \gamma &= -g_1^+ \cos \varphi - \frac{i}{\hbar} S \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

und

$$\psi^{0'} = \left(\frac{E}{c} - \alpha p - \varrho_3 m c \right) \psi^0 e^{-\frac{i}{\hbar} [Et - px]}. \quad (12)$$

ist.

Setzen wir in den vorangegangenen Ausführungen überall $a_k = 0$, wozu wir berechtigt sind, da wir keine Division durch a_k auszuführen hatten, so erhalten wir $\gamma = 0$; $\psi^{0'}$ ist also die Lösung der Gleichung (1) für den Fall, daß kein Feld vorhanden ist. Da gewöhnlich ψ als aus einer einzigen Spalte bestehend angenommen wird, so kann man, wie wir es in den letzten Formeln bereits getan haben, auch Z^0 durch ψ^0 ersetzen, das dann aus einer einzigen Spalte (z. B. der ersten) bestehen möge. Wie zu verlangen, hängt das gefundene Integral (7) von einem willkürlichen reellen Vektor p ab, der die Bedeutung des Vektors des Bewegungsmoments des vom Felde noch unbeeinflussten Elektrons hat. Wir betrachten im Raume p einen Punkt p_0 mit einer kleinen Umgebung Δp_0 , wobei p_0 ein innerer Punkt von Δp_0

sein möge; man kann dann ψ_p in gewohnter Weise so normieren, daß die folgende Beziehung erfüllt wird:

$$\lim_{|\Delta p_0| \rightarrow 0} \frac{1}{|\Delta p_0|} \int \left[\int_{\Delta p_0} \psi_p^+ dp \int_{\Delta p_0} \psi_p dp \right] dx = 1, \quad (13)$$

$|\Delta p_0|$ bedeutet dabei den Rauminhalt von Δp_0 , x durchläuft den ganzen Raum, ψ_p^+ ist die transportierte der zu ψ_p konjugierten Matrix,

$$dx = dx_1 dx_2 dx_3, \quad dp = dp_1 dp_2 dp_3;$$

jedes Integralzeichen muß man sich hier durch ein dreifaches ersetzt denken.

Die Formel (11) zeigt, daß ψ_p ein Produkt zweier periodischer Funktionen mit verschiedenen Perioden $1/\nu$ und $1/V$ ist, worin V die mit E durch die Beziehung $E + \frac{a^2 e^2}{4c \left[\frac{E}{c} - np \right]} = hV$ verbundene Frequenz ist.

Ist das Verhältnis ν/V rational, so ist auch dies Produkt eine gewisse periodische Funktion; im Kontinuum der E -Werte bilden die Fälle der letzteren Art eine überall dichte abzählbare Menge.

2. Superposition elektromagnetischer Wellen mit verschiedenen Frequenzen und Anfangsphasen.

Wir gehen nun zur Untersuchung des Falles über, in dem das skalare Potential A_0 gleich Null ist, während das Vektorpotential die Gestalt

$$A = a \sum_{j=1}^{\infty} b^j \cos 2\pi \nu^j \left[t - \frac{nx}{c} + \alpha^j \right] = \sum_{j=1}^{\infty} a^j \cos \varphi^j \quad (14)$$

hat. Hier sind a und n zueinander senkrechte Einheitsvektoren.

$$\varphi^j = 2\pi \nu^j \left[t - \frac{nx}{c} + \alpha^j \right], \quad a^j = a b^j,$$

ν^j, α^j, b^j bedeuten willkürlich reelle Zahlen, wobei die Reihe $\sum_{j=1}^{\infty} |b^j|$ konvergiert. Später werden wir sehen, daß die abzählbare Menge der Frequenzen ν^j ebenfalls nicht ganz willkürlich sein kann, vielmehr muß sie gewissen allgemeinen Bedingungen unterworfen werden, die für die Konvergenz der weiterhin entstehenden unendlichen Reihen ebenso notwendig ist, wie schon jetzt die absolute Konvergenz von $\sum_{j=1}^{\infty} a^j$.

Für die betrachteten Potentiale (14) kann die Gleichung (4) in der Form

$$\left\{ \left(\frac{i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} \right)^2 - \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{e}{c} \sum_{j=1}^{\infty} a_k^j \cos \varphi^j \right)^2 - m^2 c^2 - \frac{\hbar e}{c} (\sigma, \vec{H}) + i \rho_1 \frac{\hbar e}{c} (\sigma, \vec{E}) \right\} Z = 0 \quad (15)$$

geschrieben werden.

(Man hat hier nach κ von 1 bis 3 zu summieren.) \vec{H} ist das magnetische und \vec{E} das elektromagnetische Feld, die den Potentialen (14) zugeordnet sind.

Wir führen die folgenden Bezeichnungen ein:

$$g_1^j = \frac{e}{2c \left[\frac{E}{c} - np \right]} (1 + \alpha n) (\alpha, a^j),$$

$$\gamma^j = g_1^j \cos \varphi^j + \frac{(a^j, p) e}{2\pi \nu^j \hbar i \left[\frac{E}{c} - np \right]} \sin \varphi^j + \frac{a^2 e^2 (2\varphi^j + \sin 2\varphi^j)}{16\pi \nu^j \hbar i c \left[\frac{E}{c} - np \right]} - \frac{2\pi \nu^j \hbar i e}{c^2} (1 + \alpha n) (\alpha, a^j) = g^j. \quad (16)$$

Es sei bemerkt, daß die Matrizen g_1^j bis auf einen konstanten Faktor b^j einander gleich sind; sie kommutieren also untereinander und haben nach dem Vorigen die Eigenschaft $g_1^j g_1^{j'} = 0$, die sowohl für $j \neq j'$ wie $j = j'$ gilt. Wir dürfen daher rechts mit den Matrizen g_1^j wie mit gewöhnlichen Zahlen rechnen.

Ändert man das Vorzeichen der linken Seite der Gleichung (15) und bemerkt, daß

$$\frac{\hbar e}{c} (\sigma, \vec{H}) - i \rho_1 \frac{\hbar e}{c} (\sigma, \vec{E}) = \sum_{j=1}^{\infty} g^j \sin \varphi^j$$

gilt, so kann man die gegebene Gleichung in der Gestalt

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} - 2i\hbar \frac{e}{c} a_k^j \cos \varphi^j \frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{e^2}{c^2} a_k^j a_k^{j'} \cos \varphi^j \varphi^{j'} + m^2 c^2 + g^j \sin \varphi^j \right\} Z = 0 \quad (17)$$

schreiben (hier ist nach k von 1 bis 3, nach j und j' von 1 bis ∞ zu summieren; j und j' verändern sich unabhängig voneinander). Wir werden weiterhin das Summenzeichen überall unterdrücken und nur das gemeinsame Glied jeweilig mit Indizes ausschreiben, wobei wir stets angeben werden, wie die Indizes geändert werden.

Wir nehmen zuerst

$$Z = e^{-\frac{i}{\hbar} [Et - px] + \sum_{j=1}^{\infty} \gamma^j} \cdot Z^0 \quad (17^*)^1$$

an, setzen dies in die Gleichung (17) ein und führen dann die dort angezeigten Operationen aus; man kann dabei die Exponentenfunktion in der gewöhnlichen Weise differenzieren, da der Exponent hier mit seiner Ableitung kommutiert. Auf der linken Seite bleiben danach nur die folgenden Glieder übrig

$$\frac{e^2}{c^2} \left[\sum_{j,j''} (a^j, a^{j''}) \cos \varphi^j \cos \varphi^{j''} \right] Z = \sum_{j,j''} q^{j,j''} \cdot Z = q. \quad (17^{**})$$

j und j'' durchlaufen unabhängig voneinander die Werte von 1 bis ∞ ; es soll nur $j'' \neq j$ sein. (Die übrigen Glieder verschwinden gemäß der Beziehung $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 1$.)

Damit auch die in (17^{**}) ausgeschriebenen Glieder verschwinden, setzen wir weiterhin:

$$Z = e^{-\frac{i}{\hbar} [Et - px] + \gamma^j + \gamma^{jj''}} \cdot Z^0. \quad (18)$$

(Im Exponenten muß man nach j, j'' , von 1 bis ∞ summieren $j \neq j''$). Für das Paar jj'' , in dem das $v^j \neq v^{j''}$ ist, nehmen wir dabei an

$$\gamma^{jj''} = \mu^{jj''} \cos \varphi^j \sin \varphi^{j''} + \nu^{jj''} \sin \varphi^j \cos \varphi^{j''}, \quad (17^{***})$$

worin $\mu^{jj''}$ und $\nu^{jj''}$ von x und t unabhängig sein sollen. Einsetzen von (18) in (17) gibt außer $q^{jj''}$ auch die Faktoren von Z :

$$\left. \begin{aligned} &2 \left\{ -\mu^{jj''} \frac{2\pi v^{j''} \hbar i}{c} \left[\frac{E}{c} - np \right] - \nu^{jj''} \frac{2\pi v^j \hbar i}{c} \left[\frac{E}{c} - np \right] \right\} \cos \varphi^j \cos \varphi^{j''}, \\ &2 \left\{ \mu^{jj''} \frac{2\pi v^j \hbar i}{c} \left[\frac{E}{c} - np \right] + \nu^{jj''} \frac{2\pi v^{j''} \hbar i}{c} \left[\frac{E}{c} - np \right] \right\} \sin \varphi^j \sin \varphi^{j''}. \end{aligned} \right\} \quad (18^*)$$

Die übrigen Glieder verschwinden auf Grund der Beziehung $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 1$. Wählen wir die Konstanten $\mu^{jj''}$ und $\nu^{jj''}$ auf folgende Weise:

$$\left. \begin{aligned} \nu^{jj''} &= -\frac{v^j}{v^{j''}} \mu^{jj''}, \quad \frac{4\pi \hbar i}{c} \left[\frac{E}{c} - np \right] (\mu^{jj''} v^{j''} + e^{jj''} v^j) = \frac{e^2}{c^2} (a^j, a^{j''}), \\ \mu^{jj''} &= \frac{e^2}{4\pi \hbar i c \left[\frac{E}{c} - np \right]} \cdot \frac{(a^j, a^{j''}) v^{j''}}{[(v^{j''})^2 - (v^j)^2]} \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

¹⁾ Wir setzen hier die absolute und gleichmäßige Konvergenz der Reihe $\sum \gamma^j$ voraus, was der Gesamtheit der Frequenzen gewisse Beschränkungen auferlegt; die verlangte Konvergenz wird aber auf Grund der Bedingungen, denen später ohnehin jene Gesamtheit von Frequenzen unterworfen werden soll, von selbst erfüllt sein.

und unterwerfen die Gesamtheit der Frequenzen ν^j solchen Beschränkungen, daß die Reihe

$$\sum_{j, j''=1}^{\infty} \left| \frac{b^j b^{j''} \nu^{j''}}{(\nu^{j''})^2 - (\nu^j)^2} \right|,$$

konvergiert, so erhalten wir nun nach Einsetzen von (18) in (17) auf der linken Seite einfach Null. Das zweite Glied in (18*) verschwindet nämlich infolge der besonderen Wahl von $l^{jj''}$, das erste Glied ebenso infolge der Wahl von $\mu^{jj''}$, hier gleich der Zahl $q^{jj''} = \frac{e^2}{c^2} (a^j, a^{j''})$ mit umgekehrten Vorzeichen. Die betrachteten Reihen konvergierten absolut und gleichmäßig.

Ist aber $\nu^{j''} = \nu^j$, so lautet das zugeordnete Glied in (17**)

$$\begin{aligned} \frac{e^2}{c^2} (a^j a^{j''}) \cos 2\pi \nu^j \left[t - \frac{nx}{c} + \alpha^j \right] \cos 2\pi \nu^j \left[t - \frac{nx}{c} + \alpha^{j''} \right] \\ = \frac{e^2}{2c^2} (a^j a^{j''}) \cos (\varphi^j + \varphi^{j''}) + \frac{e^2}{2c^2} (a^j, a^{j''}) \cos (\alpha^j - \alpha^{j''}). \end{aligned}$$

Man kann in diesem Falle, wie leicht einzusehen ist

$$\gamma^{jj''} = \frac{(a^j, a^{j''}) e^2}{16 \nu^j \hbar i c \left[\frac{E}{c} - n p \right]} [(\varphi^j + \varphi^{j''}) \cos (\alpha^j - \alpha^{j''}) + \sin (\varphi^j + \varphi^{j''})] \quad (20)$$

ansetzen.

Setzen wir in der letzten Formel $j'' = j$, so erhalten wir in dem Ausdruck von γ^j das letzte Glied

$$\frac{(a^j)^2 e^2}{16 \pi \nu^j \hbar i c \left[\frac{E}{c} - n p \right]} [2 \varphi^j + \sin 2 \varphi^j];$$

somit kann dieses als γ^{jj} angesehen werden.

ψ_p , das die Gleichung (1) unter den gegebenen Potentialbedingungen (14) für das äußere Feld befriedigt, wird nun die folgende Gestalt haben:

$$\begin{aligned} \psi_p = \left\{ \frac{i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} - \left(\alpha, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c} \sum_{j=1}^{\infty} a^j \cos \varphi^j \right) \right. \\ \left. - e_s m c \right\} e^{-\frac{i}{\hbar} [Et - px] + \sum_{j=1}^{\infty} B^j \cos \varphi^j + \sum_{j=1}^{\infty} C^j \sin \varphi^j + \sum_{jj'} \gamma^{jj'} \cdot \psi^0}. \quad (21) \end{aligned}$$

Hierin ist

$$\gamma^{jj'} = \mu^{jj'} \cos \varphi^j \sin \varphi^{j'} + l^{jj'} \sin \varphi^j \cos \varphi^{j'},$$

wenn $j' \neq j$ und $\varphi^j - \varphi^{j'} \neq \text{const.}$, und

$$\gamma^{jj'} = R^{jj'} (\varphi^j + \varphi^{j'}) + K^{jj'} \sin (\varphi^j + \varphi^{j'}),$$

wenn $j = j'$ oder $\varphi^j - \varphi^{j'} = \text{const.}$, d. h. $\nu^{j'} = \nu^j$ ist; j und j' verändern sich unabhängig voneinander von 1 bis $+\infty$, ferner ist

$$\left. \begin{aligned} B^j &= g_1^j, \quad C^j = \frac{(a^j, p) e}{2 \pi \nu^j \hbar i \left[\frac{E}{c} - n p \right]}, \quad K^{jj'} = \frac{e^2 (a^j, a^{j'})}{16 \pi \nu^j \hbar i c \left[\frac{E}{c} - n p \right]}, \\ R^{jj'} &= K^{jj'} \cos (\alpha^j - \alpha^{j'}). \end{aligned} \right\} \quad (21^*)$$

Benutzen wir die eingangs erwähnten Eigenschaften der Matrizen, so können wir den Ausdruck (21) auch in der Form

$$\begin{aligned} \psi_p &= \left\{ \frac{i \hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} - \left(\alpha, -i \hbar \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c} \sum_{j=0}^{\infty} a^j \cos \varphi^j \right) \right. \\ &\quad \left. - \varrho_s m c \right\} \left(1 + \sum_{j=1}^{\infty} g_1^j \cos \varphi^j \right) e^{-\frac{i}{\hbar} [Et - px] + \sum_{j=1}^{\infty} C^j \sin \varphi^j + \sum_{j, j'} \gamma^{jj'} \cdot \psi^0} \quad (22) \end{aligned}$$

schreiben. Durch Superposition solcher Lösungen mit verschiedenen Werten von p erhalten wir für die Lösungen der Diracschen Gleichung unter den gegebenen besonderen Bedingungen einen noch allgemeineren expliziten Ausdruck

$$\psi = \int c(p) \psi_p dp. \quad (23)$$

Das Integral ist hier wieder als ein dreifaches aufzufassen. $c(p)$ bedeutet eine beliebige Matrix, die nur der Bedingung zu unterwerfen ist, daß das Integral (23) existiert, wenn der Integrationsbereich unendlich ist.)

Die Fortsetzung der obigen Ausführungen und einige Anwendungen hoffen wir in einem weiteren Aufsatz geben zu können.

Den 1. Dezember 1934.

Gleichzeitigkeit und Relativitätstheorie. I.

Von **Karl Vogtherr.**

(Eingegangen am 6. Februar 1935.)

Es ist bekannt, daß die Relativitätstheorie eine neue Auffassung von Zeit in die Physik eingeführt hat, welche angeblich auf physikalische Tatsachen sich stützend auch philosophische Bedeutung beansprucht. Dieser neue Zeitbegriff habe — so wird behauptet — seine Überlegenheit über die bisherige absolute Zeitauffassung bereits bewiesen und sei „zu einem festen Bestandteil des physikalischen Weltbildes geworden“¹⁾. Da diese Meinung weit verbreitet ist, jedoch von namhaften Physikern und Philosophen auch bestritten wird, so sei im folgenden versucht, den Begriff der Gleichzeitigkeit und die wichtigsten Behauptungen der Relativitätstheorie einer kritischen Untersuchung zu unterziehen, um womöglich Klarheit in dieser wichtigen Streitfrage zu gewinnen.

I. Die Realität der Gleichzeitigkeit.

Die Frage, die uns zunächst beschäftigen soll, lautet: Kann die Gleichzeitigkeit an verschiedenen Orten *prinzipiell* (d. h. abgesehen von der technischen Brauchbarkeit und praktischen Genauigkeit der Methode) ermittelt werden?

Man hat bei der Untersuchung dieses Problems stets nur Licht- (oder elektrische) Signale oder den Transport von Uhren in Betracht gezogen und ist dabei den bekannten Schwierigkeiten begegnet. Da es sich jedoch hier um die Frage der *prinzipiellen* Ermittlung der Gleichzeitigkeit (Glz.) handelt, braucht man sich keineswegs auf diese Methoden zu beschränken, vielmehr erfordert eine eingehende Untersuchung eine Betrachtung, welche *alle* Möglichkeiten in Erwägung zieht. Mag es sich mit der Lichtgeschwindigkeit verhalten, wie es will, Lichtsignale sind nicht die einzige Methode, Glz. zu ermitteln, wenn es nicht auf Meßgenauigkeit und praktische Durchführbarkeit, sondern allein auf die theoretische Möglichkeit ankommt.

¹⁾ Siehe M. Planck, Naturwissensch. **14**, 257, 1926. Ebenso sagt W. Heisenberg in seinem kürzlich auf der Naturforscherversammlung in Hannover gehaltenen Vortrag: „Die Relativitätstheorie ist . . . zu einer selbstverständlichen Grundlage aller modernen Physik geworden und gilt ebenso, wie etwa die klassische Mechanik oder die Wärmelehre als festes, für immer gesichertes Gut der exakten Naturwissenschaft“ (siehe Naturwissensch. **22**, 669, 1934). Dem entspricht auch, daß in Gesamtdarstellungen der Physik und des physikalischen Weltbildes die Relativitätstheorie meist ausführlich erörtert wird. So z. B. in dem kürzlich in deutscher Übersetzung erschienenen Buch von J. Jeans, Die neuen Grundlagen der Naturerkenntnis. Stuttgart 1934. S. 108 f.

Wir denken uns folgende Vorrichtung: es seien zwei gleich lange feste (z. B. metallene) Stäbe von gleichem Material AM und MB in gerader Linie horizontal aneinander gelegt, so daß die Enden M sich berühren, M also in der Mitte der geraden Strecke AB liegt¹⁾. Es sollen ferner die Stäbe in einem Inertialsystem ruhen und nur auf der durch AB gehenden geraden Linie bewegt werden können, auch sollen die Temperatur und sonstigen Umweltverhältnisse, wie Schwerkraft, Lagerung usw. auf beiden Seiten gleich sein. Ferner sei ein Keil derart angebracht, daß er senkrecht zu AB stehend mit seiner Spitze M berührt und nur in senkrechter Führung bewegt werden kann. Wird nun dieser Keil zwischen die in M zusammenfallenden Enden der Stäbe getrieben, so werden diese seitwärts bewegt und zwar beginnt die Bewegung an den Enden in A und B *gleichzeitig*.

Man kann anstatt dessen auch zwei gleich lange, gleich beschaffene Stäbe bei M durch einen kurzen Faden verbinden und bei A und B durch Spiralfedern in Spannung halten (die Stäbe können auf Rollen gelagert oder an Fäden aufgehängt sein). Wird dann das verbindende Fadenstück an seiner Mitte durchtrennt, so beginnt die Bewegung an den Enden bei A und B gleichzeitig. Es genügt anstatt dessen auch ein einziger von A nach B geführter Faden oder Draht, der an den Enden in Spannung gehalten und an seiner Mitte durchtrennt wird. Oder man führe das mittlere Fadenstück über zwei bei M dicht nebeneinander befindliche Rollen senkrecht nach aufwärts oder abwärts, die Enden bei A und B seien wieder durch gleiche Kräfte in Spannung gehalten. Wird dann an dem Fadenende bei M nach aufwärts bzw. abwärts gezogen, so beginnt die Bewegung an den Enden bei A und B gleichzeitig.

Man kann auch einen einzigen senkrecht zur Schwerkraftrichtung gelagerten Stab verwenden, der an seiner Mitte in Drehung versetzt wird. Dann beginnt die Bewegung an den Endpunkten des Stabes gleichzeitig.

Oder: Man verschiebe einen horizontal (oder gravitationsfrei) gelagerten Stab im Mittelpunkt M ohne Drehung senkrecht zur Stabrichtung. Der Beginn der Bewegung an den Enden in A und B ist dann ebenfalls gleichzeitig.

Oder: Man versetze eine horizontal, d. h. symmetrisch zur Schwerkraft (oder gravitationsfrei) gelagerte, in einem Inertialsystem zunächst ruhende

¹⁾ Über die Realität und Meßbarkeit gleicher Raumstrecken (und Zeitstrecken) siehe K. Vogtherr, Das Problem der Gleichzeitigkeit. München, E. Reinhardt, 1933. S. 84 f.

festen Scheibe vom Zentrum derselben aus in Drehung. Der Beginn der Bewegung ist dann an allen Punkten der Peripherie gleichzeitig.

Ferner erreicht die Schallfortpflanzung im homogenen, in sich unbewegten Medium — sei es Luft, Wasser oder fester Körper — alle gleich weit von der Schallquelle abstehenden Punkte A, B, \dots gleichzeitig. Wählt man dabei die Punkte A, B so, daß der in ihnen reflektierte Schall gleichzeitig nach M zurückkehrt, so erübrigt es sich, die Gleichheit der Strecken MA, MB vorher auszumessen.

Auch in den andern angeführten Fällen lassen sich Vorrichtungen denken, welche die Bewegung bzw. Fortpflanzung an den Ausgangspunkt M zurückleiten. Wählt man nun die Punkte A und B so, daß die Bewegung bzw. Fortpflanzung nach M gleichzeitig zurückkehrt, was sich direkt beobachten läßt, so müssen die Wege, da Gleichheit aller Umstände vorliegt, nach dem Kausalprinzip gleich lang sein, da andernfalls nicht gleiche Geschwindigkeiten unter gleichen Umständen bestehen könnten. Es läßt sich also in A und B Glz. ermitteln, auch ohne daß die Gleichheit der Strecken zuvor ausgemessen werden muß. Man kann z. B. einen Draht von M nach A , von hier über M nach B und von B wieder nach M zurückführen und die Enden bei M durch ein kurzes Stück einer Spiralfeder oder durch gleiche Gewichte in Spannung halten. Durchtrennt man nun den Draht bei M und hat man A und B so gewählt, daß die Bewegung an den andern durch die Spiralfeder verbundenen Enden bei M gleichzeitig beginnt, so beginnt sie auch bei A und B gleichzeitig. Unsere Glz.-Bestimmung setzt also die Meßbarkeit der Streckengleichheit nicht unbedingt voraus, sondern kann umgekehrt (theoretisch) dazu dienen, diese zu ermitteln. Dabei ergibt sich, daß die so ermittelte Streckenkongruenz mit der auf statisch-mechanischem Wege (z. B. durch den Waagebalken) ermittelten erfahrungsgemäß übereinstimmt und ebenso mit dem der euklidischen Geometrie entsprechenden starren Körper.

Es lassen sich unschwer noch weitere Methoden der theoretischen Glz.-Ermittlung ausdenken. Gleiche Geschosse z. B., welche von zwei unter gleichem Horizontalwinkel gerichteten gleichen Geschützen mit gleichen Ladungen gleichzeitig abgefeuert werden, erreichen gleich weit abliegende Punkte gleichzeitig, wenn auf beiden Bahnen die Umweltverhältnisse die gleichen sind.

Oder: Es seien zwei gerade gleich lange Rinnen in einem Gravitationsfeld derart angebracht, daß sie die Seiten eines gleichschenkligen Dreiecks bilden, dessen Mittellinie mit der Gravitationsrichtung zusammenfällt.

Läßt man nun von der Spitze dieses Dreiecks gleiche Kugeln längs der Rinnen herabfallen, indem man sie gleichzeitig losläßt, so erreichen die Kugeln die Basislinie gleichzeitig. In allen angeführten Fällen können die Beobachtungsfehler durch eine beliebig oft vorgenommene Wiederholung des Versuchs ausgeglichen werden.

Dieses Ergebnis läßt sich verallgemeinert folgendermaßen aussprechen: Gleiche Vorgänge, welche vom gleichen Ausgangspunkt gleichzeitig ausgehen und unter gleichen Bedingungen (Umweltverhältnissen) nach entgegengesetzten bzw. verschiedenen Richtungen verlaufen, erreichen gleich weit vom Ausgangspunkt liegende Punkte gleichzeitig. Oder:

Symmetrische Vorgänge verlaufen auch hinsichtlich der zeitlichen Beziehungen symmetrisch.

Daß die besprochenen Vorgänge in der Tat auf Glz. führen, ergibt sich unmittelbar aus der Anschauung der Sache und läßt sich unter der Voraussetzung des *Kausalprinzips* (dessen Gültigkeit ja für Vorgänge außerhalb des atomaren und subatomaren Bereiches von niemand bestritten wird) auch beweisen¹⁾. Angenommen nämlich, das eine Geschoß oder die eine der fallenden Kugeln erreichte einen gleich weit abliegenden Punkt früher als das andere Geschoß bzw. die andere Kugel, so wären die Durchschnittsgeschwindigkeiten zwischen Ausgangs- und Endpunkt ungleich. Dies erfordert aber notwendig ungleiche Momentangeschwindigkeiten ds/dt an symmetrischen, gleich weit vom Ausgangspunkt abstehenden Punkten der Bahn; denn sind die Momentangeschwindigkeiten an allen gleich weit abstehenden Punkten gleich, dann auch die Durchschnittsgeschwindigkeiten. Ungleiche Momentangeschwindigkeiten von Körpern vermögen aber unter sonst gleichen Umständen ungleiche Wirkungen (z. B. beim Zusammenstoß ungleiche Wärmeentwicklung und Deformation) hervorrufen. Demnach würden also, wenn die besprochenen Vorgänge nicht auf Glz. führten, unter gleichen Umständen (bei der gleichen ursächlichen Konstellation) ungleiche Wirkungen stattfinden können, anders ausgedrückt: aus symmetrisch angeordneten Bedingungen könnte un-

¹⁾ Das *Kausalprinzip* mag sich auf Erkenntnis a priori gründen oder auf bisher stets bestätigte Erfahrung, auf jeden Fall ist es das Grundgesetz, ohne welches Naturwissenschaft nicht möglich wäre. Auch die „statistische Gesetzmäßigkeit“ kann nur darum Gesetzmäßigkeit sein, weil alle Einzelvorgänge determiniert sind. „Das Kausalgesetz gibt uns die einzige Möglichkeit, überhaupt etwas nicht (direkt) Beobachtetes zu wissen“ (A. Riehl), was auch hinsichtlich der Glz. im folgenden seine Bestätigung finden wird.

symmetrisches Geschehen folgen, was nach dem Kausalprinzip bzw. Symmetrieprinzip unmöglich ist. Oder es würden ungleiche Mengen kinetischer Energie bei der Umwandlung an gleich weit von M entfernten Stellen sich in gleiche Mengen anderer Energieformen verwandeln und gleiche Wirkungen erzielen, was ebenfalls unmöglich ist. Daß die Momentangeschwindigkeiten Wirkungen von sie erzeugenden Ursachen sind und andererseits selbst Ursachen von Wirkungen, daß sie also zu den Gliedern der Kausalkette gehören, ist klar und *wird auch vom Nahwirkungsprinzip zwingend gefordert*. Denn die Übertragung der Wirkung von einem Ort zum andern wird durch die Bewegung der Körper und deren Geschwindigkeit (durch die kinetische Energie) vermittelt. Wäre dem nicht so, so würde z. B. die zerstörende Wirkung eines (massiven) Geschosses eine mit Zeitaufwand übertragene Fernwirkung der Explosion im Geschützrohr sein und unabhängig von dem unmittelbar vorhergehenden Zustand, was offenbar absurd ist. Gehören die Momentangeschwindigkeiten aber zu den Gliedern der Kausalkette, so können aus gleicher ursächlicher Konstellation keine ungleichen Momentangeschwindigkeiten hervorgehen und also auch keine Ungleichzeitigkeit an gleich weit entfernten Punkten.

Ebenso ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Stoßes oder Zuges oder des Schalles allein von der Beschaffenheit des Materials abhängig, in welchem sich der Stoß, Zug oder Schall fortpflanzt, und also bei gleichem Material nach allen Richtungen die gleiche, bei ungleichem Material von Substanz zu Substanz verschieden, entsprechend der bekannten, zuerst von Newton aufgestellten Formel $c = \sqrt{E/d}$ (E = Elastizitätsmodul, d = Dichte). Ungleiche Fortpflanzungsgeschwindigkeiten an symmetrischen Punkten und unter gleichen Umständen würden kausal nicht bedingt sein und — ebenso wie ungleiche Translationsgeschwindigkeiten von gleichen Körpern unter gleichen Umständen — Vorgänge darstellen, *die keiner Gesetzmäßigkeit unterliegen*.

Wir kommen somit zu dem Ergebnis, daß in gewissen Fällen die Glz. durch mechanische Vorgänge prinzipiell (d. h. bei Voraussetzung einer vollkommenen Technik) feststellbar ist. Denn die Feststellung der Gleichheit der Umstände und des Materials ist eine Aufgabe, welche dem Physiker auch sonst bei seinen Experimenten gestellt wird und welche er mit seinen Mitteln zu lösen vermag. Die Wiederholung von Experimenten erfordert fast stets die Feststellung der Gleichheit der Umwelteinflüsse (Temperatur, Druck, Schwerkraft usw.) bzw. eine Korrektur, welche deren Ungleichheit Rechnung trägt. Der Einwand der mangelnden Genauigkeit und praktischen Un-

brauchbarkeit der angegebenen Methoden, vor allem bei Feststellungen über größere Strecken, ist hinfällig, da es sich um rein theoretische Gesichtspunkte handelt und die prinzipielle Feststellbarkeit dadurch nicht berührt wird. Es wäre aber vielleicht zu fragen, ob nicht *verborgene Einflüsse* das Resultat entstellen könnten, ob nicht z. B. die Bewegung des Inertialsystems, in welchem die Vorrichtung sich befindet, einen solchen Einfluß haben könnte, welcher die scheinbare Gleichheit der Bedingungen in Ungleichheit verwandelt. Da ist nun zu sagen, daß ein solcher Einwand die Vorstellung einer Absolutbewegung „im Raume“ und der Möglichkeit einer physikalischen Aktivität des leeren absoluten Raumes in sich schließt und mit dem Relativitätsprinzip in Widerspruch steht, wonach die gleichförmige Trägheitsbewegung selbst keinen Einfluß auf irgendwelche physikalische Vorgänge haben kann. Diesen Einwand werden wir also nicht gelten lassen. — Man könnte ferner daran denken, daß die Bewegung gegen ein verborgenes, den Raum erfüllendes Medium, den „elektromagnetischen Äther“ bzw. gegen das Feld der elektromagnetischen Vorgänge die Gleichheit der Bedingungen aufheben und bei entsprechender Bewegungsrichtung die Symmetrie stören könnte, und daß es nicht von vornherein feststeht, daß die Bewegung gegen den Äther bzw. ein derartiges Feld ohne Einfluß auf die betrachteten Vorgänge sei. Ein solcher Einwand könnte allerdings *nicht* von einem Vertreter der Relativitätstheorie vorgebracht werden, da nach dieser ein Äther bzw. ein Bewegungszustand des elektromagnetischen Feldes gegen das Inertialsystem, in welchem die Beobachtungen und Experimente angestellt werden, ja nicht vorhanden sein soll. Wer dagegen die Ätherhypothese für zulässig und begründet hält, wird folgendes erwidern: Wenn Bewegung gegen den Äther einen Einfluß auf physikalische Vorgänge hat (seien es optische, elektromagnetische oder mechanische), so ist dies *prinzipiell* durch Versuche feststellbar und es wird sich ein solcher Einfluß früher oder später sehr wahrscheinlich auch praktisch ermitteln lassen. So wäre z. B. die Lorentz-Kontraktion im Sinne der ursprünglichen Lorentzschen Theorie vom ruhenden Äther nicht nur theoretisch, sondern wahrscheinlich auch praktisch feststellbar, was meist übersehen wird. Denn sie würde — wenn sie existiert — sich durch eine Verschiebung der Zenitdistanz des Himmelspols und durch eine Änderung der Schwerkraft bemerkbar machen. Unterliegt die Erdkugel im Ganzen oder wenigstens die durch Kohäsionskräfte zusammengehaltene feste Erdrinde der Lorentz-Kontraktion, so führt dies notwendig zu einer Gestaltänderung der Erde mit Sternzeitperiode, die sich ihrerseits durch Änderung der Zenitdistanz des Pols und vermutlich auch durch Schwankungen der Schwereintensität

von gleicher Periode verraten müßte¹⁾. Denn es ist unmöglich, daß die Erdkugel oder die feste Erdrinde an der Lorentz-Kontraktion teilnimmt und daß dennoch die Niveauflächen von Flüssigkeitsspiegeln an der Erdoberfläche (Quecksilberhorizont) dabei in ihrer Lage unverändert bleiben. Sollte aber aus irgendwelchen Gründen die Lorentz-Kontraktion der Erdkugel oder der festen Erdrinde nicht stattfinden, obwohl die bewegliche Grundfläche des Michelsonschen Interferometers dieser Kontraktion unterliegt, so müßte sich dies durch einen positiven Ausfall des auf Felsgrund angestellten Michelson-Versuchs verraten, wobei die Drehung des Apparates von der Erdrotation übernommen wird. Also müßte sich auf die eine oder andere Weise — durch Schwerkraftbestimmungen oder Messung des Zenitabstandes des Pols und Nadirbeobachtungen, oder auch durch den Michelson-Versuch mit auf Felsgrund ruhenden Spiegeln — die Lorentz-Kontraktion und die Ätherbewegung gegenüber der Erde verraten. Daß es bisher nicht gelang, auf diese oder ähnliche Weise eine Ätherbewegung einwandfrei nachzuweisen, erklärt sich ausreichend aus der von uns angenommenen völligen oder teilweisen Mitbewegung des Äthers an der Erdoberfläche (vgl. Absatz III in einem späteren Artikel).

Aus alledem folgt, daß die Größe oder zum mindesten die Richtung der Ätherbewegung, wenn sie existiert, *prinzipiell* auch gefunden werden kann, sei es durch Polhöhenverschiebung oder Messung der Schwerkraftschwankungen, wenn eine Lorentz-Kontraktion besteht, sei es nach Michelson- oder Trouton-Noble- oder ähnlichem Verfahren durch einen zur Erdoberfläche einmal ruhenden, einmal bewegten Apparat von idealer Genauigkeit, wenn die Hypothese des mit der Erde ganz oder teilweise mitbewegten Äthers zutrifft. In diesen Fällen würden wir unsere mechanischen Experimente zur Glz.-Ermittlung so anstellen, daß entweder Ätherruhe vorliegt, oder die Ätherbewegung parallel zur Symmetrieachse bzw. -ebene der

¹⁾ Siehe L. Courvoisier, Astr. Nachr. **213**, **214** u. **226**, sowie Annales Guébbard-Séverine, 8. Jahrg., 1932. Courvoisier glaubt derartige Effekte in der Tat gefunden zu haben und berechnet daraus die Größe und Richtung der Ätherbewegung an der Erdoberfläche; er ermittelt somit auch die Glz. trotz des angenommenen Bestehens einer Lorentz-Kontraktion. Neuerdings hat jedoch R. Tomaschek durch sehr genaue Messungen gezeigt, daß von der Erdrotation abhängige Schwankungen der Schwerkraft nicht vorhanden sind und eine auf diese Weise feststellbare Lorentz-Kontraktion der Erde in der Tat nicht existiert (Astr. Nachr. **244**, 257 und Ann. d. Phys. **15**, 787, 1932). Wir dürfen daher die Lorentz-Kontraktion als unwahrscheinliche Hypothese im folgenden ablehnen, zumal sie nicht alle negativ ausgefallenen Versuche ohne weitere Hilfsannahmen zu erklären vermag.

Versuchsanordnung verläuft, also beide Seiten in gleicher Weise beeinflußt. Man kann demnach sagen: Ist ein Äther (oder ein zunächst verborgener Bewegungszustand des elektromagnetischen Feldes) nicht vorhanden, so liegt in unseren Experimenten Gleichheit der Umstände vor, ist er vorhanden, so ist die Gleichheit der Umstände vorläufig hypothetisch, prinzipiell aber feststellbar. *In beiden Fällen kann also Glz. auf die angegebene Weise prinzipiell ermittelt werden¹⁾*. Die Ätherbewegung wird sich nur dann praktisch nicht ermitteln lassen, wenn sie sehr klein ist im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit, dann ist aber auch der bei der Glz.-Ermittlung eventuell gemachte Fehler entsprechend klein. Es handelt sich also hier nicht um eine prinzipielle, sondern allenfalls um eine praktische Unmöglichkeit, welch letztere aber hier außer Betracht bleiben kann²⁾.

Die wie oben ermittelte Glz. ist somit vorläufig hypothetisch und gilt nur unter der Voraussetzung, daß die Ätherbewegung, wenn eine solche vorliegt, keinen Einfluß auf mechanische Vorgänge hat. Die Feststellung des Äthersystems und seines Bewegungszustandes würde eine genauere Ermittlung der Glz. zulassen, zumal dann ja auch Licht- oder elektrische Signale zur Verwendung kommen könnten. Für einen Anhänger der Relativitätstheorie kommt aber, wie gesagt, diese Komplikation überhaupt nicht in Betracht, ebensowenig wie der zuvor angeführte Einwand. *Gerade für ihn können in den betrachteten Beispielen keine unsymmetrischen Einflüsse vorliegen, weil nach den in der Relativitätstheorie gemachten Annahmen nichts da ist, dem man einen solchen Einfluß zuschreiben könnte*. Er muß also auch zugeben, daß auf die angegebene Weise die Glz. prinzipiell feststellbar ist.

Die Behauptung, daß es sich unter gewissen Umständen prinzipiell ermitteln läßt, ob Ereignisse gleichzeitig sind oder nicht, bedeutet nun auch, daß Glz. eine *reale* Beziehung, eine *objektive Tatsache* ist, daß sie mit ein Faktor, ein Element ist, das zur physischen Wirklichkeit gehört, daß Glz. somit zu den echten Naturbegriffen gezählt werden muß³⁾. Ist Glz. fest-

¹⁾ Vgl. auch K. Vogtherr, Phys. ZS. **25**, 609, 1924. — ²⁾ Über die Unterscheidung von prinzipieller und technischer Möglichkeit bzw. Unmöglichkeit siehe H. Reichenbach, Philosophie der Raum-Zeitlehre, 1928, S. 39. Diese Unterscheidung wird auch in unseren Ausführungen festgehalten. —

³⁾ Wir verstehen hier und im folgenden unter Realität die Realität im Sinne der Physik, das Objekt der Naturwissenschaft, also die *Naturwirklichkeit* (die „empirische Realität“ nach Kants Ausdrucksweise). Ob dieser Realität eine Existenz an sich zukommt, oder ob sie nur eine Realität für uns, d. h. bezogen auf menschliche Erkenntnis bedeutet, und ob und in welcher Weise ihr in dem An-sich-Seienden etwas entspricht, ist eine metaphysische Frage, die hier und im folgenden außer Betracht bleiben kann.

stellbar, so heißt das soviel, als sie ist etwas Gegenständliches, von unserer Meinung oder Willkür Unabhängiges, Objektives, Naturwirkliches, freilich nicht im Sinne eines Dinges oder einer Eigenschaft, aber im Sinne einer *Beziehung*, ebenso wie z. B. der elementare Begriff Gleichheit-Verschiedenheit eine gegenständliche, reale, naturwirkliche Beziehung zum Ausdruck bringt (bzw. auch in der Sphäre der Naturwirklichkeit Geltung hat).

Mit dieser Auffassung von Glz. befinden wir uns allerdings im Gegensatz zu der Meinung des Urhebers der *Relativitätstheorie* und der meisten seiner Anhänger. Denn Einstein behauptet, daß man die Glz. von Ereignissen an verschiedenen Orten A, B (innerhalb des Zeitintervalls der raschesten Wirkungsübertragung ABA) *prinzipiell* nicht ermitteln könne, also auch nicht, wenn eine vollkommene Technik und ideale Genauigkeit der Experimente und Beobachtungen uns zur Verfügung stünden, daß es vielmehr stets notwendig sei, nach „*freiem Ermessen*“ eine Festsetzung zu treffen, welche Ereignisse gleichzeitig heißen sollen¹⁾. Erst auf Grund einer solchen ursprünglichen Festsetzung könne dann im konkreten Einzelfall ermittelt werden, welche Ereignisse gleichzeitig seien, d. h. welche jener

¹⁾ Über die spezielle und allgemeine Relativitätstheorie, 5. Aufl., S. 15. Ebenso sagt Reichenbach: „Wir behaupten also: Erstens es ist prinzipiell unerkennbar, ob zwei entfernte Uhren in ihren Zeitangaben „richtig“ auf Glz. eingestellt sind, und zweitens kann diese Einstellung beliebig vorgenommen werden, ohne daß Widersprüche entstehen“ (Philosophie der Raum-Zeitlehre, S. 148). — Ferner: „Welche Ereignisse gleichzeitig heißen sollen, bestimmt erst die Einsteinsche Vorschrift mit Hilfe von Lichtsignalen. Diese Vorschrift ist willkürlich, jede andere Vorschrift wäre ebenfalls willkürlich“ (Naturwissensch. 11, 31, 1923). — M. Born sagt: „Für den messenden Physiker hat der Satz, ein Ereignis bei A und ein Ereignis bei B seien gleichzeitig, schlechthin keinen Sinn. Denn er besitzt kein Mittel, um über die Richtigkeit oder Falschheit der Behauptung zu entscheiden“ (Die Relativitätstheorie Einsteins, 1920, S. 166). — Gleichsinnige Äußerungen auch bei H. Weyl, Raum, Zeit und Materie, 1. Aufl., und R. Carnap, Kantstudien 30, 339, 1925. — Diese angebliche prinzipielle Unmöglichkeit der Glz.-Ermittlung begründet Reichenbach damit, daß sich stets nur die *Durchschnittsgeschwindigkeit* eines Signals auf dem Hin- und Rückwege ABA durch Messung ermitteln lasse, nicht aber die Geschwindigkeit auf dem Hinweg AB allein. „Um die Glz. entfernter Ereignisse festzustellen, brauchen wir die Kenntnis einer Geschwindigkeit. Um eine Geschwindigkeit zu messen, brauchen wir die Kenntnis der Glz. entfernter Ereignisse. Das Auftreten dieses Zirkels ist ein Beweis dafür, daß es sich in der Glz. überhaupt nicht um eine Erkenntnis, sondern um eine (willkürliche) Zuordnungsdefinition handelt. Denn der Zirkel beweist, daß die Erkenntnis der Glz. prinzipiell unmöglich ist“ (Philosophie der Raum-Zeitlehre, S. 150). — Ähnlich äußert sich Einstein S. 15, l. c., und M. Born, S. 167, l. c. Auf die Unzulänglichkeit dieser Begründung, welche aus der Unmöglichkeit einer *direkten* Messung auf die prinzipielle Nichtfeststellbarkeit schließt, habe ich bereits 1924 in Phys. ZS. 25, 612, 1924 hingewiesen.

ursprünglichen, frei gewählten Definition von Glz. entsprechen. In Übereinstimmung damit spricht Einstein dem Begriff der Glz. an verschiedenen Orten die reale Bedeutung ab und sagt geradezu, „daß dem Inbegriff gleichzeitiger Ereignisse nichts Reales entspreche“¹⁾. Die Realität der Beziehung Glz. wird also geleugnet, weil was prinzipiell nicht feststellbar sei, auch nicht als real aufgefaßt werden könne. Demgegenüber behaupten wir, daß die angebliche prinzipielle Unmöglichkeit der Glz.-Feststellung der hinreichenden Begründung ermangelt, und glauben überdies die *prinzipielle Feststellbarkeit* und somit *Realität der Glz.* unter Beweis stellen zu können. Denn die Annahme der Ungleichzeitigkeit an Stelle der Gleichzeitigkeit nötigt, wie gezeigt, zur Annahme realer Folgen²⁾.

Solange man mit H. A. Lorentz annahm, daß ein Bewegungszustand des Beobachtungssystems gegen den Äther zwar möglich, aber wegen der Lorentz-Kontraktion prinzipiell nicht feststellbar sei, war es logisch zu sagen: Gleiche Umstände auf verschiedenen Wegen (bzw. auf dem Hin- und Rückweg) lassen sich prinzipiell nicht feststellen, infolgedessen kann auch die Glz. prinzipiell nicht ermittelt werden. Wenn man aber mit Einstein annimmt, daß ein Äther nicht existiert und infolgedessen auch eine Bewegung des Äthers (oder elektromagnetischen Feldes) gegen das Beobachtungssystem nicht möglich ist, entfällt diese Begründung. Gleiche Um-

¹⁾ Siehe Forum Philosophicum Bd. I, S. 177. Ebenso meint H. Weyl, daß das Einsteinsche Relativitätsprinzip „uns zumutet, den Glauben an die objektive Bedeutung der Glz. abzulegen“ (l. c. S. 136). — ²⁾ Es ist in diesem Zusammenhang interessant, daß auch Einstein an anderer Stelle (bei der Begründung der allgemeinen Relativitätstheorie) das Kausalprinzip und überdies die Realität der räumlichen Kongruenz zur Voraussetzung seiner Überlegungen macht, nämlich bei seinen Ausführungen über die frei im Raume schwebenden, gegeneinander um die gemeinsame Achse rotierenden Kugeln. Einstein sucht hier nach einer *realen Ursache* für die verschiedene Gestalt der beiden sonst gleichen Körper, was natürlich sinnlos wäre, wenn diese verschiedene Gestalt auf einer frei gewählten Festsetzung beruhen würde oder könnte. Er findet die Ursache der Abplattung der einen der beiden sonst gleichen Kugeln bekanntlich in dem Einfluß eines Dritten, nämlich der fernen Massen des Fixsternhimmels, da sonst die Gleichheit aller Umstände gleiche Gestalt verlangen würde. (Die Grundlagen der allg. Relativitätstheorie. Ann. d. Phys. 49, 771, 1916. Man lese die ganze Stelle im Zusammenhang.) Eine analoge Überlegung auf Grund der gleichen Voraussetzungen führt aber, wie gezeigt, auch auf die Existenz und Erkennbarkeit gleicher Geschwindigkeiten und damit auf die prinzipielle Feststellbarkeit und Realität der Glz. an verschiedenen Orten. *Diese folgt also aus von Einstein selbst anerkannten Grundsätzen.* Da in diesem Fall die Möglichkeit des Einflusses eines Dritten, nämlich des Äthers, von der Relativitätstheorie abgelehnt wird, so müssen für sie bei gleichen Umständen gleiche Geschwindigkeiten vorliegen, ohne daß man auf etwaige Störungen durch ein den Raum erfüllendes Medium zu achten braucht.

stände auf verschiedenen Wegen für Ausbreitungsvorgänge (Signale aller Art) sind nun wieder feststellbar und infolgedessen auch die Glz. an verschiedenen Orten. *Die Relativitätstheorie hat die Lorentzsche Nichtfeststellbarkeit der Glz. beibehalten, aber den Äther, der ein unentbehrliches Glied der Begründung dieser Nichtfeststellbarkeit ist, preisgegeben.* Lorentz sagte: Glz. ist prinzipiell nicht feststellbar, weil die (reale) Kontraktion der Maßstäbe es nicht erlaubt, die Ätherruhe oder Ätherbewegung gegenüber dem Beobachtungssystem und damit die Gleichheit oder Ungleichheit der Umstände für die Licht- und sonstige Signalfortpflanzung festzustellen. Einstein übernimmt den Satz von der Nichtfeststellbarkeit der Glz., verwirft aber durch die Preisgabe des Äthers dessen bisherige Begründung *ohne eine andere stichhaltige Begründung beizubringen.*

II. Die Relativität der Gleichzeitigkeit.

Nun wird aber die von Einstein eingeführte *Relativität der Glz.*, wonach sie für jeden der gegeneinander bewegten Bezugskörper eine andere sein soll, von ihm gerade auf die prinzipielle Nichtfeststellbarkeit derselben und auf die Wahlfreiheit *jeder* exakten Glz.-Definition zurückgeführt. Es sei am zweckmäßigsten für die mathematische Darstellung, die Glz. so festzusetzen, wie es in der Relativitätstheorie geschieht¹⁾. Ist dagegen die Glz. real und prinzipiell feststellbar, so entfällt diese Begründung und die „Relativität der Zeit“ gerät mitsamt ihrem vermeintlichen Fundament ins Wanken. Es wäre nun freilich voreilig zu meinen, daß damit die Relativitätstheorie bereits vollständig widerlegt sei. Widerlegt ist zunächst die Auffassung von der relativen Zeit als frei gewählter Festsetzung. Denn es können unmöglich im *gleichen* System zweierlei Gleichzeitigkeiten nebeneinander bestehen, einmal eine reale, richtige und durch mechanische Vorgänge prinzipiell ermittelbare Glz., und daneben noch eine irreal, nach freiem Ermessen durch Lichtsignale festgesetzte, weder richtige noch unrichtige Glz. Neben der realen, richtigen und prinzipiell ermittelbaren Glz. kann für eine willkürlich festgesetzte Glz. kein Platz mehr sein. Man muß sich aber fragen, ob vielleicht die Relativitätstheorie noch eine andere Deutung zuläßt, als ihr der Urheber selbst gibt, eine Deutung, welche der physischen Realität der Glz. Rechnung trägt. Man muß sich überlegen,

¹⁾ Ebenso H. Reichenbach, Philosophie d. Raum-Zeitlehre, S. 151: „Wenn die spezielle Relativitätstheorie die Einsteinsche Definition der Glz. (vor anderen gleichfalls nicht unrichtigen Definitionen) vorzieht, so hat dies darin seinen Grund, daß diese Definition zu einfacheren Verhältnissen führt“. Wir werden in einem späteren Artikel diese „einfacheren Verhältnisse“ noch näher kennen lernen.

ob vielleicht die Glz. als feststellbar und dennoch als relativ und vieldeutig aufgefaßt werden könnte, ob sie *relativ-wirklich* sein könnte, so daß also die *reale* Zeit nicht für alle gegeneinander bewegten Koordinatensysteme übereinstimmend gültig, sondern „kovariant“, d. h. stets auf ein bestimmtes System zu beziehen sei. Da die „nach freiem Ermessen“ festgesetzte Glz. unhaltbar ist, so muß die Relativitätstheorie, um sich zu retten, versuchen, eine Hypothese über die *tatsächliche* Glz. und *tatsächliche* Lichtgeschwindigkeit aufzustellen¹⁾.

Denken wir uns eines der eingangs erwähnten Experimente anstatt in einem System in zwei gegeneinander gleichförmig bewegten, gleiche Versuchsbedingungen aufweisenden Systeme in gleicher Weise ausgeführt, wobei die X - und X' -Achse, in deren Richtung die Bewegung vor sich geht, zusammenfallen, d. h. praktisch sich möglichst nahe kommen sollen²⁾. Muß dann die auf der X - und X' -Achse jeweils ermittelte Glz. — ideale Genauigkeit vorausgesetzt — eine absolute sein, d. h. in allen derart bewegten Systemen übereinstimmen? Oder könnte die im einen System ermittelte Glz. mit der im anderen System ermittelten nicht übereinstimmen, wie das die Relativitätstheorie verlangt, so daß — bildlich ausgedrückt — je zwei an einander vorbeigleitende, auf Glz. eingestellte Uhren verschiedene Zeit (bzw. verschiedene Zeitdifferenzen) aufweisen? Könnte vielleicht die Lorentz-Transformation nach wie vor die ihr in der Relativitätstheorie zuge dachte physikalische Bedeutung besitzen und die Einstellung der Meßinstrumente ihr gemäß vor sich gehen? Die mechanische (durch Bewegung fester Körper und den Schall vermittelte) Glz. und die Lichtgleichzeitigkeit, nach Einsteins Vorschrift ermittelt, müssen dann im gleichen System übereinstimmen³⁾. Denn es muß natürlich

¹⁾ Auch diese mehr realistische Auffassung wird von einigen Anhängern der Relativitätstheorie vertreten. Sie setzen dabei die Relativität der Glz. mit der Relativität der Bewegung (wie sie sie auffassen) in Beziehung. So J. Jeans, Die neuen Grundlagen der Naturerkenntnis, 1934, S. 109. — Dagegen sagt H. Reichenbach: „Es ist ein schwerwiegender Irrtum zu glauben, durch die Beachtung des Bewegungszustandes sei die Relativität der Glz. notwendig geworden. Vielmehr hat die Relativität der Glz. mit der Relativität der Bewegung überhaupt nichts zu tun“ (Philosophie d. Raum-Zeitlehre, S. 172). — ²⁾ Von einem Äther ist bei diesem Gedankenexperiment abzusehen, da ein solcher in der Relativitätstheorie nicht vorhanden sein soll. — ³⁾ Wir unterscheiden also die *mechanische Glz.*, welche aus der Bewegung der ponderablen Materie sich ergibt (wozu auch die Glz.-Ermittlung durch den Schall gehört) und die *elektromagnetische Glz.*, welche durch elektromagnetische und Lichtvorgänge vermittelt wird. Der Umstand, daß man praktisch zu Meßzwecken nur von der letzteren Gebrauch macht, kann nicht dazu berechtigen, erstere bei der theoretischen Erörterung völlig zu übergehen.

verlangt werden, daß richtige Beobachtungen im *gleichen* System nur auf *eine* Glz. führen. Es wäre dann also auch die Lichtgeschwindigkeit in *Wirklichkeit* in allen Systemen konstant und Lichtsignale würden auf *wirkliche*, wiewohl relative Glz. führen. Eine Entscheidung durch das Experiment ist zwar theoretisch denkbar, praktisch aber wegen mangelnder Genauigkeit nicht zu erreichen. Was läßt sich sonst dafür oder dagegen anführen?

Es sind gegen die „*Relativität der Zeit*“ zahllose Einwände gemacht worden und eine fast unübersehbare Literatur hat sich mit dem Für und Wider befaßt. Wenn wir versuchen, aus ihr die Kernpunkte der gegnerischen Meinung herauszugreifen, so läßt sich Folgendes anführen:

Relativitätstheorie und sonstige Naturerfahrung. Erstens spricht gegen die Relativitätstheorie die Unwahrscheinlichkeit und Unnatürlichkeit der von ihr gemachten physikalischen Annahmen. Während für alle sonstigen Bewegungen und Ausbreitungsvorgänge in der Natur ein *dynamisches Bezugssystem* erforderlich ist, auf welches allein die betreffenden Geschwindigkeiten gesetzmäßig bezogen werden können (für den Schall z. B. das System der ruhenden Luft, für die mechanischen Bewegungsvorgänge das System des gemeinsamen Schwerpunktes), soll gerade für das Licht ein solches dynamisches Bezugssystem nicht erforderlich sein. Während alle sonstigen Bewegungen nur gegenüber dem einen dynamischen Bezugssystem Konstanz der Geschwindigkeit zeigen (sie sind diesem „subordiniert“) und Varianz der Geschwindigkeit gegenüber sonstigen bewegten Systemen (sie sind diesen „koordiniert“)¹⁾, soll allein dem Licht konstante Geschwindigkeit gegenüber beliebig vielen zueinander bewegten Inertialsystemen zukommen. Dies widerspricht dem sonst überall gültigen Gesetz der Bewegungen, wonach die Geschwindigkeit eines Körpers oder Ausbreitungsvorganges nur dann eine Konstanz und Gesetzmäßigkeit erkennen läßt, wenn sie auf ein physisches Substrat bezogen wird, das mit dem betreffenden Bewegungsvorgang in *kausaler* Beziehung steht, und führt für das Licht eine nicht hinreichend begründete Ausnahmestellung ein.

Die Hypothese ferner, daß die üblichen, unter konstanten Bedingungen gehaltenen zeitlichen und räumlichen Meßinstrumente (Uhren, Maßstäbe) in ihrer Einstellung der verwickelten *Lorentz-Transformation* gehorchen, hat genau betrachtet nicht viel Wahrscheinlichkeit für sich. Bekannt sind

¹⁾ Siehe E. Marcus, Kritik des Aufbaues der spez. Relativitätstheorie, 1926 und Die Zeit- und Raumlehre Kants, 1927.

die sich daraus ergebenden Paradoxien, von denen am meisten diejenige Befremden erregt, daß eine gleichförmig hin und her bewegte Uhr U' gegenüber einer im Inertialsystem K ruhenden Uhr U zurückgeblieben sei und ebenso ein derart bewegter Organismus gegenüber einem zurückgebliebenen weniger gealtert. Diese Annahme steht auch insofern in Gegensatz zum *Relativitätsprinzip*, als es sich um unter gleichen, konstanten Bedingungen gehaltene Uhren handelt und auf die Ganggeschwindigkeit von U' (von K aus beurteilt) bei der Beschleunigung keinerlei merkliche Einwirkung stattfinden soll¹⁾. Der Beobachter in K stellt fest, daß die geradlinig-gleichförmige Bewegung der U' (und nicht etwa deren Beschleunigung) mit einer *realen* Veränderung in deren Ganggeschwindigkeit verknüpft ist, während nach dem Relativitätsprinzip geradlinig-gleichförmige Bewegung keinen Einfluß auf physikalische Vorgänge haben soll. Von seinem Systemstandpunkt aus gilt also das Relativitätsprinzip nicht. — Des weiteren widerspricht die Gangverlangsamung der bewegten Uhr aber auch dem *Kausalprinzip*. Denn das Zurückbleiben der bewegten Uhr, das Jüngerbleiben des bewegten Organismus soll eine reale, eindeutige und prinzipiell beobachtbare Veränderung sein, ohne daß dafür irgendeine reale und eindeutige Ursache ausfindig gemacht werden könnte. Ist doch die gleichförmige Bewegung der U' nach der Relativitätstheorie kein eindeutiger Vorgang — es kann ja „mit gleichem Recht“ U' auch als ruhend aufgefaßt werden — und eine andere Ursache für die Gangverlangsamung läßt sich auf keine Weise ermitteln. *Das Zurückbleiben der bewegten Uhr steht also im Widerspruch zum Kausalprinzip, nach welchem reale Veränderungen auch reale Ursachen haben*²⁾.

Ferner läßt sich einwenden, daß das *Relativitätsprinzip* in der Einsteinschen Fassung, wonach in allen im *gleichen* Raum gegeneinander bewegten Inertialsystemen die optischen und elektrischen Vorgänge gleich ausfallen

¹⁾ Es läßt sich leicht zeigen, daß nicht etwa — von K aus beurteilt — die Beschleunigung bei Beginn und Umkehr der Bewegung durch Änderung des Uhrmechanismus die Gangverzögerung von U' hervorrufen kann. Dies geht z. B. daraus hervor, daß in diesem Falle der langsamere Gang von U' fortbestehen müßte, wenn U' und U wieder nebeneinander ruhen, was aber nicht der Fall sein soll. Auch müßte dann die Gangverlangsamung auf dem Rückwege dreimal größer sein als auf dem Hinwege, was der Lorentz-Transformation widerspricht (vgl. Problem der Glz., S. 187 und H. Thirring, Naturwissensch. 9, 209, 1921). — ²⁾ Genaueres Problem der Glz., S. 135. Dasselbst auch Näheres über die keineswegs restlos überwundenen Schwierigkeiten des sogenannten „Uhrenparadoxons“, wenn der gleiche Vorgang von der als ruhend angenommenen U' aus betrachtet wird.

sollen, und die damit verbundene „Abschaffung“ des Äthers auf einer übereilten Verallgemeinerung beruhen. Denn es sind noch nie Experimente auf derart verschieden bewegten Systemen angestellt worden, vielmehr wurden alle Beobachtungen mit zur *Erdoberfläche ruhenden Apparaten* ausgeführt. Es ist von vornherein wahrscheinlicher, daß bei Bewegung gegen ein System, in welchem die Lichtgeschwindigkeit konstant ist, die optischen und elektromagnetischen Vorgänge etwas anders verlaufen als in jenem System¹⁾. Damit hätte man natürlich nicht eine Absolutbewegung, d. h. eine Bewegung gegen den Raum entdeckt, sondern eine Bewegung gegen den „Äther“ (bzw. ein bestimmtes physikalisch ausgezeichnetes System), ebenso wie man mit mechanischen Experimenten Bewegung gegen die Luft nachweisen kann. Daß ein solcher Nachweis bisher nicht gelang, ist durch die Hypothese der (völligen oder teilweisen) Mitbewegung des Äthers an der Erdoberfläche völlig ausreichend erklärt. Diese Annahme scheint uns gegenüber den physikalischen Annahmen, welche die Relativitätstheorie macht, die wahrscheinlichere und natürlichere zu sein. Wir kommen darauf noch zurück (siehe Absatz III).

Es sei ferner darauf aufmerksam gemacht, daß die spezielle Relativitätstheorie keine Erklärung für die Tatsache der *Fixsternaberration* zu geben vermag, worauf zuerst P. Lenard hingewiesen hat²⁾. Denn es läßt sich zeigen, daß die beobachtbare Aberration nicht von der Relativbewegung Erde—Stern abhängen kann, vielmehr zu deren Erklärung ein drittes System erforderlich ist, das Bezugssystem der im Weltraum verlaufenden Lichtstrahlen. Die Aberration stellt die Relativbewegung der Erde zu diesem mit dem Weltraumlicht verbundenen Koordinatensystem fest, nicht aber zu dem mit einem Fixstern verbundenen System, was am deutlichsten wird, wenn man Doppelsterne in Betracht zieht. Als reale Erscheinung kann die Aberration auch nicht auf der Bewegung gegen ein nur gedachtes Koordinatensystem beruhen, sondern sie muß von der Bewegung der Erde gegen ein *reales* Etwas herrühren, das wir dynamisches Bezugssystem des Weltraumlichtes (Weltäther) nennen. Da die spezielle Relativitätstheorie ein objektives, eindeutiges, reales Bezugssystem für das Weltraumlicht nicht kennt, so kann mit ihren Mitteln die Aberration nicht dargestellt werden. Nur die allgemeine Relativitätstheorie vermag auf rein rechnerischem und kompliziertem Wege und unter Verzicht auf jegliche Anschaulichkeit der

¹⁾ Was nämlich die Wirkungen zweiter Ordnung in v/c anbelangt. —

²⁾ Siehe P. Lenard, Ann. d. Phys. **73**, 93, 1923 und R. Tomaschek, ebenda **74**, 136, 1924; ferner K. Vogtherr, Astr. Nachr. **222**, 219, 1924.

Aberration zu genügen. Dagegen ist eine Erklärung durch die Bewegung der Erde und des Fernrohrs gegen das System, in welchem sich das Licht fortpflanzt, unmittelbar einleuchtend (man denke an die schräge Bahn der Regentropfen vom fahrenden Zuge aus betrachtet). Dieses Versagen der speziellen Relativitätstheorie gegenüber der Aberration ist deshalb besonders bemerkenswert, weil sie ja eigens zu dem Zweck erdacht wurde, den Widerspruch zwischen Michelson-Versuch und Aberration zu beseitigen und eine einheitliche Theorie der Optik bewegter Körper aufzustellen. Dieses leistet sie also offensichtlich nicht und man sieht sich veranlaßt, eine andere, der Anschauung zugängliche Erklärungsmöglichkeit in Betracht zu ziehen, worauf wir im folgenden noch zu sprechen kommen.

(Ein weiterer Artikel folgt.)
